

PHOTOCHEMISCH INDUZIERT E UMLAGERUNGEN
VON BICYCLOPROPENYLEN UND BEITRÄGE
ZUR SYNTHESE UND CHEMIE VON
CYCLOPROPENYLIUM-SYSTEMEN

Heinz Kölbl

1977

Photochemisch induzierte Umlagerungen von Bicyclopropenylen
und Beiträge zur Synthese und Chemie von Cyclopropenylum-
Systemen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



Vorgelegt von
Heinz Kölbl
aus Passau

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1977

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1972 bis November 1976 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Robert Weiß

danke ich für zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen und für das mir entgegengebrachte Wohlwollen.

Meinen Kollegen bin ich für das stets freundschaftliche und anregende Arbeitsklima dankbar.

Den Damen und Herren des physikalischen, massenspektrometrischen und mikroanalytischen Labors danke ich für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Spektren und Analysen.

Für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums danke ich den Herren R. Aicher, G. Bartosch, B. Pallmann, H. Schägger, F. Schubert, E. Rumpf und P. Wittmann.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A	Einleitung und Aufgabenstellung 1
B	Allgemeiner Teil 5
	Vorbemerkung zur Nomenklatur 5
I.	<u>Synthese und Reaktionen von Cyclo-</u> <u>propenylium-Systemen</u> 7
I.1.	Allgemeines 7
I.2.	Umsetzung von Cyclopropenylium-Ionen mit Isonitrilen 8
I.3.	Synthese von Diphenylalkyl-cyclopropenylium- Salzen aus 3-Chloro-1,2-diphenylcyclopropen 11
I.3.1.	Allgemeines 11
I.3.2.	Umsetzung von Diphenylchlorocyclopropen mit Grignard-Reagentien 12
I.3.3.	Methylencyclopropene 13
I.3.3.1.	Allgemeines 13
I.3.3.2.	Deprotonierung der Diphenylalkylcyclo- propenylium-Ionen <u>28</u> 14
I.4.	Friedel-Crafts-Arylierung mit dem Tri- chlorocyclopropenylium-Ion 19
I.4.1.	Allgemeines 19
I.4.2.	Trisubstitution des Trichlorocyclopro- penylium-Ions 22
I.4.3.	Interpretation des Anioneneinflusses 24
I.4.4.	Zusammenfassung von Kapitel I.4. 25

	Seite
I.5. Das Diphenyl-methoxycarbonylcyclopropenylium-Ion - ein stabiles Carboxy-carbenium-Ion ..	26
I.5.1. Allgemeines	26
I.5.2. Bisher vorliegende experimentelle Befunde	27
I.5.3. Synthese des Tetrafluoroborats von <u>48</u>	29
II. <u>Synthese von Bicyclopropenylen</u>	35
II.1. Allgemeines	35
II.1.1. Bisher bekannte Synthesen	36
II.1.1.1. Reduktive Kupplung von Cyclopropenylium-Salzen	36
II.1.1.2. Synthese durch Addition von Carbenen an Butadiene	39
II.2. Synthese von neuen Tetraphenyl-bicyclopropenylen	41
II.2.1. Nukleophile Substitution am 1-Methoxytetraphenyl-bicyclopropenyl	41
II.2.2. Substitution des zweiten Brückenatoms im Tetraphenylbicyclopropenyl	46
II.2.3. Nukleophile Addition am Kation <u>18</u>	50
II.3. Beiträge zur reduktiven Kupplung von Cyclopropenylium-Salzen	53
II.3.1. Aryl- und Alkyl-cyclopropenylium-Ionen	53
II.3.2. Kupplung des Diphenyl-methoxycarbonyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborats: Versuch zur Herstellung eines Derivats des Triafulvalens	55

	Seite
II.3.3. Theorie der reduktiven Kupplung von Cyclopropenyl-Ionen	59
III. <u>Die Bicyclopropenyl-Cope-Umlagerung</u>	67
III.1. Allgemeines	67
III.2. Experimentelle Ergebnisse	68
III.2.1. Photochemische Cope-Umlagerung	68
III.2.2. Thermische Cope-Umlagerung	71
III.3. Zum Mechanismus der Cope-Umlagerung	72
III.3.1. Sterischer Ablauf	72
III.3.2. Diskussion möglicher Zwischenstufen	73
IV. <u>Die photochemische Aromatisierung von</u> <u>Bicyclopropenyl</u>	78
IV.1. Allgemeines	78
IV.2. Experimentelle Befunde	81
IV.3. Diskussion der verschiedenen Reaktionswege	91
IV.3.1. Der Prismanmechanismus	91
IV.3.2. Der Tricyclohexylen-Bicyclohexylen-Mecha- nismus	91
IV.3.3. Der Retrocarben-Mechanismus	93
IV.4. Zusammenfassung	95
V. <u>Synthese und Photochemie von heteroatom-</u> <u>verknüpften Dreiringen</u>	97
V.1. Allgemeines	97
V.2. Experimentelle Ergebnisse	99
V.2.1. Bicyclopropenylether	99

	Seite
V.2.2.	Bicyclopropenylthioether 100
V.2.3.	Bicyclopropenylsulfone 101
V.3.	Zum Mechanismus der photochemischen Iso- merisierung der heteroatomverknüpften Bicyclopropenyle 103
VI.	<u>Eine neue Synthese von Thiophen- und</u> <u>Dihydrothiophenium-Derivaten</u> 107
VI.1.	Allgemeines 107
VI.2.	Synthese von Dihydrothiophenium-Salzen 104
VI.3.	Umsetzung der Dihydrothiophenium-Salze mit Base: Thiophene und Dihydrothiophene 106
C	Experimenteller Teil 115
D	Zusammenfassung 143
E	Literaturverzeichnis 145

A

Einleitung und Aufgabenstellung

Eine große Zahl von Arbeiten beschäftigte sich seit 1959 mit der Synthese und den Reaktionen der Valenzisomeren des Benzols¹⁻⁷. Es gibt sechs Möglichkeiten, ein abgesättigtes Molekül aus sechs Methineinheiten aufzubauen.



1



2



3



4



5



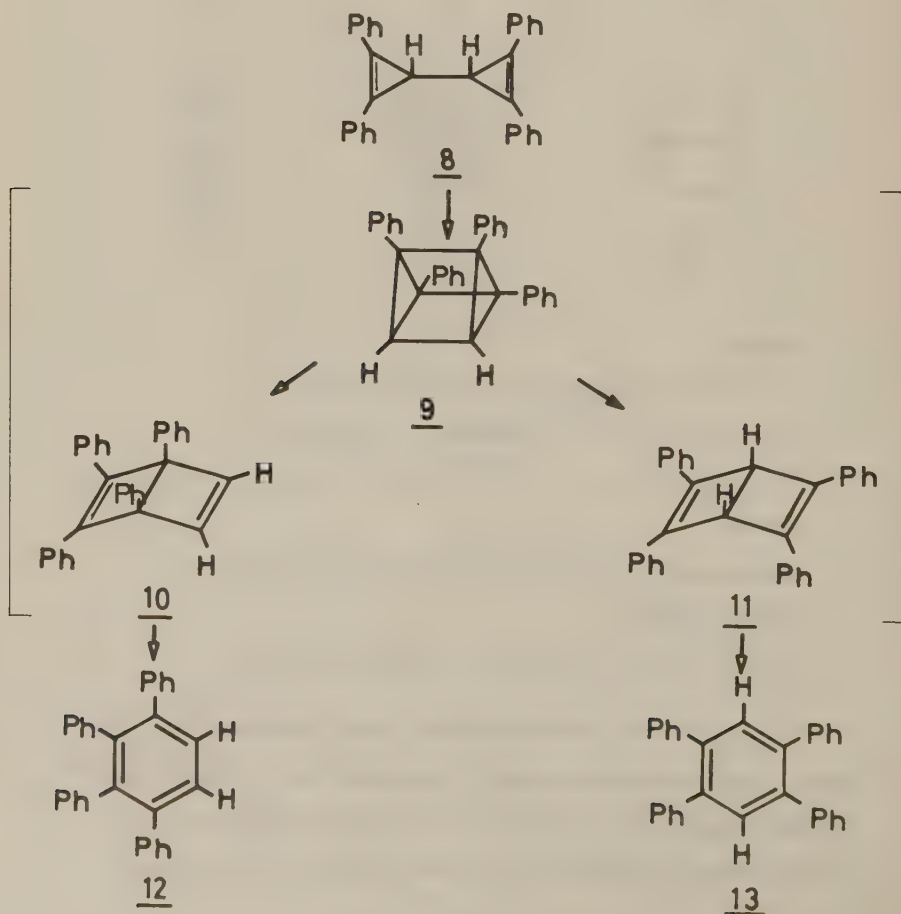
6

- 1 Benzol
- 2 Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (Dewarbenzol)
- 3 Tricyclo[3.1.0.0.^{2.6}]hex-3-en (Benzvalen)
- 4 Tetracyclo[2.2.0.0.^{2.6}0^{3.5}]hexan (Prisman, Ladenburg - Benzol)
- 5 Tetracyclo[2.2.0.0.^{2.5}0^{3.6}]hexan (Claus-Benzol, Möbiusstripan)
- 6 $\triangle^{2.3}-\triangle^{2'3'}$ -Bicyclopentenyl (Bicyclopentenyl)

Die Umwandlung der verschiedenen Valenzisomeren untereinander und die Aromatisierung zum Benzol waren Gegenstand vieler Untersuchungen. Die mechanistischen Aspekte der Bicyclopentenyl-Umlagerung wurden zuerst von R. Breslow

betrachtet¹⁸. Er postulierte sowohl für die thermische als auch für die photochemische Umlagerung des Bicyclopropenyl-Derivates 8 eine $[2\pi s + 2\pi s]$ -Cycloaddition zum Prisman 9 als ersten Schritt der Reaktion. 9 kann dann über die Dewarbenzol-Zwischenstufen 10 und 11 den entsprechenden Benzolderivaten 12 und 13 öffnen¹⁸.

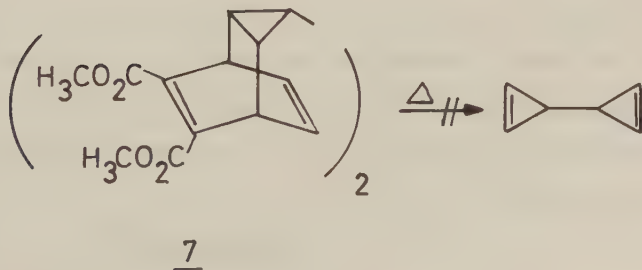
Schema I



Die Strukturen 1 - 5 wurden ursprünglich als planare Formelbilder zur Beschreibung des Valenzzustands "Benzol" verwendet.

1959 gelang es R. Breslow und Mitarbeitern als erstes Derivat eines Benzol-Valenzisomeren das Hexaphenylbicyclopropenyl herzustellen⁸. Das am spätesten in die Überlegungen einbezogene Isomere wurde damit als erstes in Substanz isoliert.

In der Folgezeit erschienen Arbeiten zu Derivaten des Dewarbenzols⁹, des Prismans¹⁰ und schließlich des Benzvalens¹¹. Das Möbiusstripa 5¹² wird wohl für immer eine hypothetische Möglichkeit der Methinverknüpfung bleiben. Von den Verbindungen 2 - 4 sind inzwischen auch die Grundkörper durch rationelle Synthesen zugänglich¹³⁻¹⁶. Nur das unsubstituierte Bicyclopropenyl ist noch immer unbekannt. Ein Versuch, die Verbindung durch Retro-Diels-Alder-Reaktion aus 7 zu erzeugen, gelang nicht¹⁷.



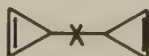
Nach der Entdeckung der Regeln zur Erhaltung der Orbital-symmetrie¹⁹ wurde der Mechanismus für die thermische Umlagerung zusehends Gegenstand der Kritik, da er die verbotene $[2\pi s + 2\pi s]$ -Cycloaddition voraussetzt²⁰. Für die silberkatalysierte Umlagerung konnten Dewarbenzole als Zwischenstufen isoliert werden^{21,22}.

In diesem Zusammenhang erschien es interessant, den Mechanismus der photochemischen Umlagerung neu zu betrachten, der nach dem Breslow'schen Vorschlag orbitalsymmetrie-erlaubt wäre.

Aufgabe dieser Arbeit war es, durch geeignete Variation eines Bicyclopropenyllderivates diesen Mechanismus zu prüfen. Des weiteren sollte geklärt werden, ob das Bicyclopropenyl zu anderen Photoreaktionen als der Aromatisierung befähigt ist.

Im Zusammenhang mit den dazu notwendigen neuen Synthesen von Bicyclopropenylen sollte die reduktive Kupplung von Cyclopropenyl-Salzen untersucht werden sowie neue Wege zur Herstellung von funktionellen Cyclopropenyl-Derivaten gefunden werden.

Besonders sollten auch durch Heteroatome verknüpfte Cyclopropene des Typs A hergestellt werden und deren photochemische Umlagerung untersucht werden. Diese Systeme sind Valenzisomere so bekannter Verbindungsklassen wie Oxepin, Azepin und Thiepin.



$X = O, N, S,$

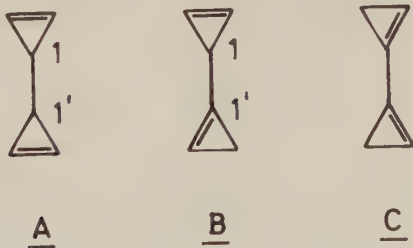
A

B

Allgemeiner Teil

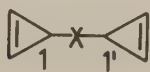
Vorbemerkung zur Nomenklatur der Bicyclopropenyle und
verwandter Verbindungen

Die Nomenklatur der Bicyclopropenyle wird in der Literatur nicht einheitlich gehandhabt. Nach der anfänglichen Bezeichnung "Biscyclopropenyl"^{8,18}, wird inzwischen von den meisten Autoren "Bicyclopropenyl"^{5,23-26} bevorzugt. Auch zur Numerierung der einzelnen C-Atome bestehen unterschiedliche Ansichten. Im Rahmen dieser Arbeit wird aus Gründen der Übersichtlichkeit dem System von Bickelhaupt²³⁻²⁶ der Vorzug gegeben. Unabhängig von den jeweiligen Substituenten werden die beiden Brückenatome immer mit 1 und 1' bezeichnet:

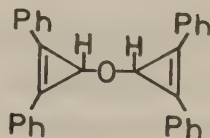


Unter "Bicyclopropenyl" ohne weiteren Zusatz sei immer eine Verbindung des Typs A verstanden, also das "echte" Valenzisomere des Benzols. Unter "iso-Bicyclopropenyl" sei immer eine Verbindung des Typs B verstanden. Derivate der Verbindung mit der Struktur C sind bis jetzt nicht bekannt. Bei Verbindungen des Typs D wird analog verfahren.

E wird also als 2,2',3,3'-Tetraphenyl-1,1'-bicyclopropenyl-ether bezeichnet.



D

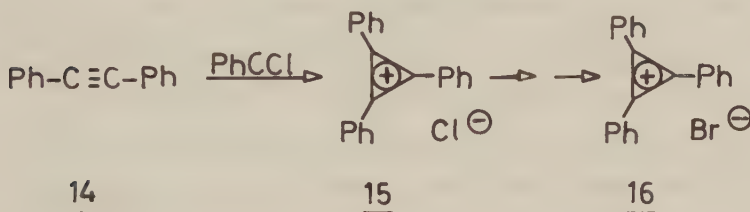


E

I. Synthese und Reaktionen von Cyclopropenylium- Systemen

I.1. Allgemeines

Cyclopropenylium-Derivate wurden zuerst im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Aromatizität interessant. Ein Derivat des kleinsten möglichen Hückel-Systems wurde erstmals 1959 von R. Breslow hergestellt⁸. Durch Addition von Phenylchlorcarben an Tolan 14 entsteht das Triphenylcyclopropenylium-Ion 15, das aus präparativen Gründen als Bromid 16 isoliert wurde.



Nach der Bestätigung des aromatischen Charakters des Cyclopropenylium-Systems gewann diese Substanzklasse auch synthetisches Interesse. Die hohe Ringspannung machen Cyclopropenylium- und Cyclopropen-Derivate zu wertvollen Ausgangsverbindungen von energiereichen Spezies. Die Verbindungsklasse ist inzwischen durch eine Reihe von Verfahren zugänglich; die Synthesen sind jedoch alle nicht allgemeiner Natur und stark von den jeweiligen Substituenten beeinflusst. Auch die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen neuen Reaktionen zeigen die Empfindlichkeit des Cyclopropenylium-

Systems bereits gegenüber auf den ersten Blick geringfügig erscheinenden Veränderungen.

I.2. Umsetzung von Cyclopropenylium-Ionen mit Isonitrilen

Resonanzstabilisierte elektrophile Kationen mit Carbenium-Charakter, z. B. Immonium-Ionen^{27,28}, N-Alkyl-Chinolinium-Ionen²⁹ oder Tropylium-Salze³⁰ reagieren mit Isonitrilen unter α -Addition. Anschließend erfolgt eine je nach Substrat unterschiedliche Sekundärreaktion. In ähnlicher Weise reagieren auch Cyclopropenylium-Salze mit Isonitrilen. Setzt man eine Cyclopropenylium-Verbindung in Gegenwart eines Säureakzeptors (am besten Natriumformiat) mit einem Isonitril um (in Acetonitril/Wasser 9/1), so erhält man in guten Ausbeuten primäre Cyclopropencarbonsäureamide. Die Reaktion hat vermutlich den in Schema II gezeigten Ablauf, wie er analog auch von I. Ugi für die Umsetzung von Tropylium-Salzen postuliert wurde³⁰.

Schema II

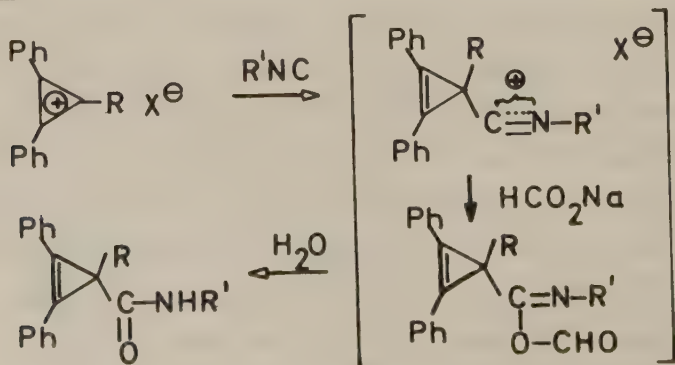
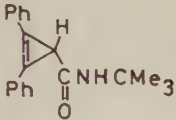
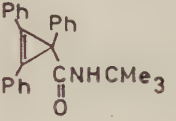
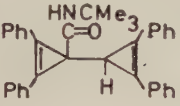
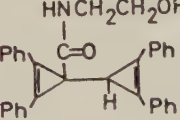


Tabelle 1: Physikalische Daten der Verbindungen 19-22

Verb. ^{c)}	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR (CDCl ₃) δ
 <u>19</u>	183	1640 ^{a)} 1840 ^{b)}	1.27(s, 9H) 2.63(s, 1H) 5.19(1H, breit) 7.50(m, 10H)
 <u>20</u>	130	1665 ^{a)} 1835 ^{b)}	1.30(s, 9H) 5.57(1H, breit) 7.40(m, 10H)
 <u>21</u>	155-157	1645 ^{a)} 1820 ^{b)}	1.23(s, 9H) 3.25(s, 1H) 5.35(1H, breit) 7.25(m, 20H)
 <u>22</u>	161-163	1635 ^{a)} 1810 ^{b)}	3.25(s, 1H) 4.20(m, 4H) 5.38(1H, breit) 7.40(m, 20H)

a) C=O

b) C=C Cyclopropen

c) unbezeichnete Positionen sind phenylsubstituiert

Die Struktur der Verbindungen folgt aus der Analyse und den physikalischen Daten (siehe Tabelle 1) sowie durch Vergleich mit ähnlichen Substanzen.

Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Tetrahydrofuran lassen sich die entsprechenden Cyclopropenylcarbinylamine herstellen, wie am Beispiel des Amids 19 gezeigt werden konnte. Die Cyclopropen-Doppelbindung wird dabei nicht angegriffen.

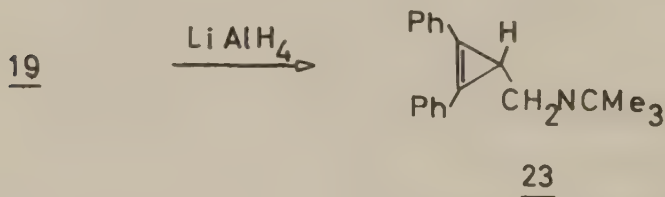


Tabelle 2: Physikalische Daten von 23

Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR(CDCl ₃) δ
171	1820 ^{a)}	1.38(s,9H) 2.13(t,1H) 2.48(d,2H) 5.62(1H,breit) 7.00(m,10H)

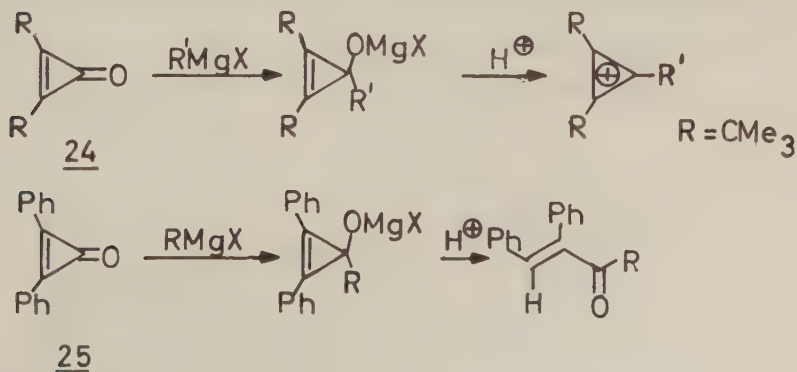
a) C=C Cyclopropen

I.3. Synthese von Diphenylalkyl-cyclopropenylum-Salzen aus 3-Chloro-1,2-diphenylcyclopropen

I.3.1. Allgemeines

Während im Falle des Di-*t*-butyl-cyclopropenons 24 die Umsetzung mit Lithiumalkyl- oder Grignard-Verbindungen in guten Ausbeuten Bicyclopropenyl-Ether bzw. Hydroxycyclopropene liefert³¹, versagt diese Methode im Falle des Diphenylcyclopropenons 25 in den meisten Fällen. Die sterische Hinderung durch die *t*-Butyl-Reste bewirkt, daß der Dreiring trotz der ungünstigen Wechselwirkung mit den Orbitalen des Sauerstoffatoms keine Ringöffnungsprodukte ergibt, da hierbei die beiden sperrigen Reste in cis-Stellung an einer Doppelbindung zu stehen kämen. Beim Diphenylcyclopropenon erhält man im allgemeinen offenkettige Ketone (Schema III).

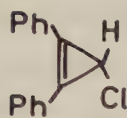
Schema III



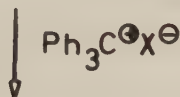
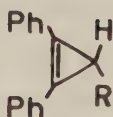
Andererseits führt die Reaktion von Diphenylcyclopropenyl-Perchlorat mit Grignard- oder Lithiumalkyl-Verbindungen in der Regel zu nicht identifizierbaren Gemischen. (Mit Methyl-lithium erhält man jedoch Methylcyclopropen in 68 % Ausbeute³²). Für dieses Verhalten ist vermutlich die Heterogenität der Reaktion verantwortlich. Das Cyclopropenyl-Salz ist in den als Lösungsmittel zu verwendenden Ethern bzw. Alkanen völlig unlöslich.

I.3.2. Umsetzung von Diphenylchlorocyclopropen mit Grignardverbindungen

Setzt man jedoch das in unpolaren Lösungsmitteln kovalente (und deshalb gut lösliche) 3-Chloro-1,2-diphenylcyclopropen 26³³ ein, so erhält man in guten Ausbeuten die Diphenylalkyl-cyclopropene 27, die durch Dehydrierung mit Triphenylmethyl-Salzen in Acetonitril in die Cyclopropenyl-Salze 28 überführt werden können. Der Vorteil der Methode gegenüber dem Einsatz des Alkoxy-diphenylcyclopropen³⁴ liegt darin, daß keine Ringöffnungsprodukte auftreten und die Ausbeuten praktisch quantitativ sind. Die Salze 28c, e und f wurden zum erstenmal hergestellt.



26



28

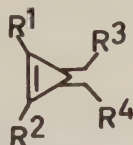
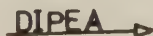
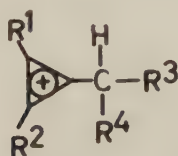
X = BF₄

- 28 a : R = CH₃
28 b : R = C₂H₅
28 c : R = CD₃
28 d : R = i-C₃H₇
28 e : R = CH₂CH=CH₂
28 f : R = C-C₃H₅
28 g : R = Ph

I.3.3. Methylenecyclopropene

I.3.3.1. Allgemeines

Methylenecyclopropene sind im allgemeinen nur stabil, wenn sich am exocyclischen Kohlenstoffatom elektronenanziehende Gruppen befinden. Es gibt eine Reihe von Synthesewegen zu dieser Verbindungsklasse, darunter auch die Deprotonierung von Cyclopropenylkationen des Typs 29 mit Diisopropylethylamin (DIPEA)³⁵.

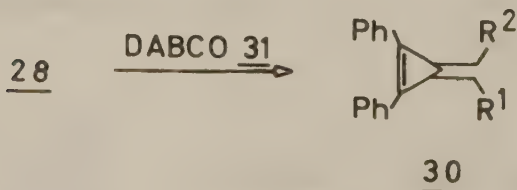


29

R^3 und/oder R^4 sind dabei elektronenanziehende Substituenten. Für den Fall, daß R^3 und R^4 Alkylreste sind, wurde die Methode nicht angewendet. Die entstehenden Methylencyclopropene haben eine sehr hohe Polymerisationstendenz, so daß ihr Nachweis schwierig ist³⁶. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Identifizierung mit Hilfe der Rapid-UV-Spektroskopie versucht.

I.3.3.2. Deprotonierung der Diphenylalkyl-cyclopropenylium-Ionen 28

Versetzt man eine Lösung eines der Cyclopropenylium-Ionen 28a-e in Acetonitril mit einer Base, so bildet sich eine intensive Rotfärbung, die nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Es entsteht dann eine Trübung oder ein farbloser Niederschlag. Diese Beobachtung wird durch die intermediäre Bildung der Methylencyclopropene 30 erklärt, die dann polymerisieren. Als Base verwendet man am besten 1,4-Diazabicyclo-octan (DABCO) 31.



<u>30 a</u>	:	$R^1 = H$	$R^2 = H$
<u>30 b</u>	:	$R^1 = H$	$R^2 = CH_3$
<u>30 c</u>	:	$R^1 = D$	$R^2 = D$
<u>30 d</u>	:	$R^1 = CH_3$	$R^2 = CH_3$
<u>30 e</u>	:	$R^1 = H$	$R^2 = CH=CH_2$

Die Reaktionen wurden in einer UV-Küvette durchgeführt und mit dem Rapiidspektroskop verfolgt ⁺⁾ . Abb. 1 zeigt das Oszillogramm der rapiidspektroskopischen Messung der Elektronenspektren im Verlauf der Deprotonierung von 28b mit Diazabicyclo [2.2.2]octan (DABCO) in Acetonitril. Das unterste Spektrum zeigt 28b ohne Basenzusatz. Die nächsten Spektren von unten nach oben wurden nach Zugabe der Base im Abstand von einer Sekunde aufgenommen.

⁺⁾ Herrn Dr. H.-U. Wagner danke ich für die Durchführung der Messungen am Rapiidspektroskop und die Interpretation der Ergebnisse.

Abb. 1: Erläuterung siehe Text

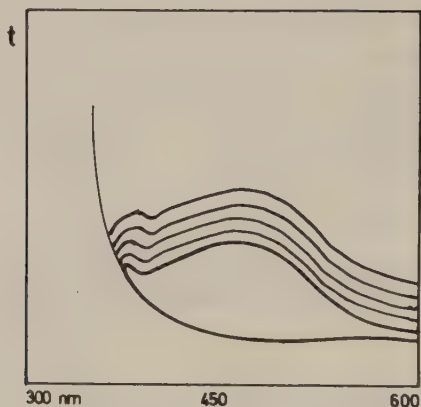
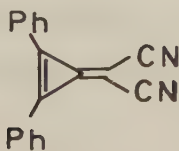
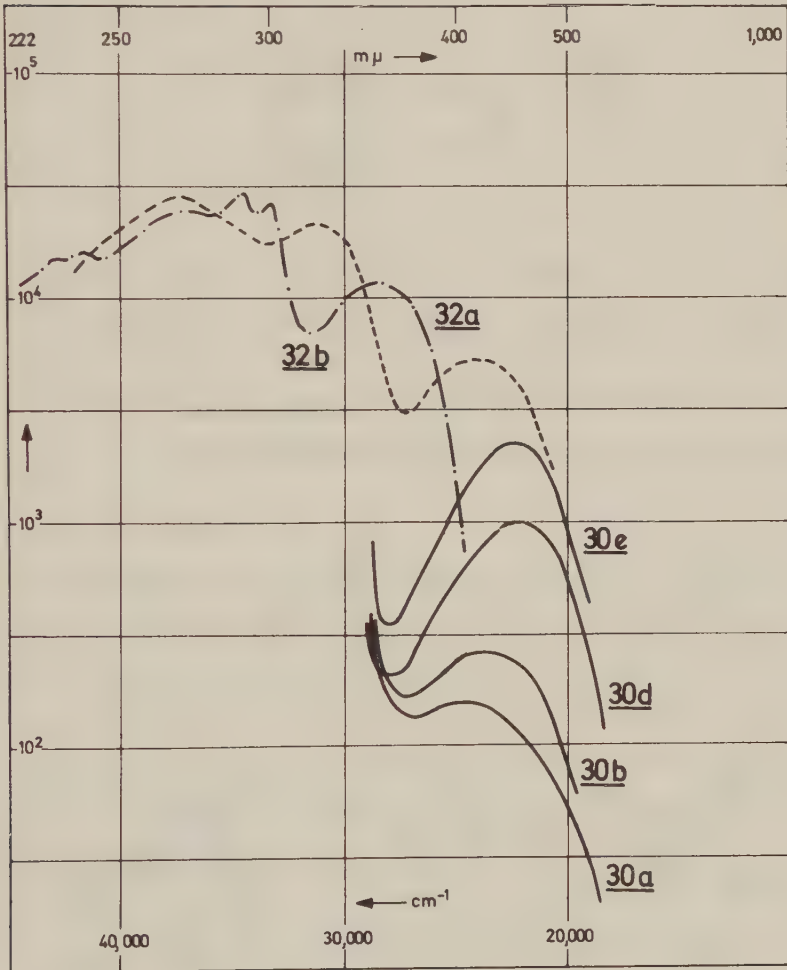


Abb. 2 zeigt die bei der Deprotonierung von 28a, b, d und e gemessenen Spektren. Die errechneten minimalen Extinktionswerte entsprechen den gemessenen Werten bei maximaler Bandenintensität. Die molaren Extinktionswerte können nicht ermittelt werden, da die Konzentration der intermediär auftretenden Methylencyclopropene nicht bekannt ist.

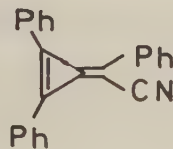
Die gemessenen Spektren stimmen in ihrer charakteristischen längstwelligen Bande gut mit den bekannten Methylencyclopropenen 32a und 32b überein.

Eine für 26a, b und d durchgeführte Berechnung nach dem CNDO/CI-Verfahren³⁷ gibt qualitativ die bathochrome Verschiebung der Maxima in der Reihe wieder. Die Ursache liegt vermutlich in der zunehmenden Destabilisierung der wichtigen polaren Grenzstruktur 33 durch zunehmende Methyl-

Abb. 2 : Blitz-UV-Spektren einiger Methylenecyclopropene

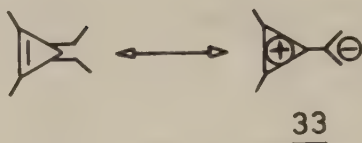


32a

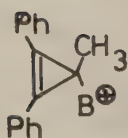
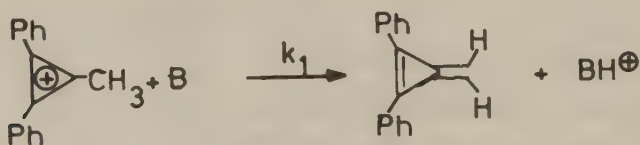


32b

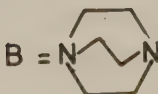
substitution, wodurch das Dipolmoment stark abnimmt.



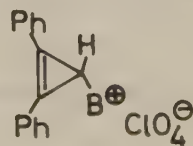
Durch kinetische Messungen konnte gezeigt werden, daß die Bildung des Methylencyclopropens 30a nicht einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung folgt. Dies läßt sich durch eine Konkurrenz der Deprotonierung mit der Bildung des vorgelagerten Komplexes 34 erklären.



34



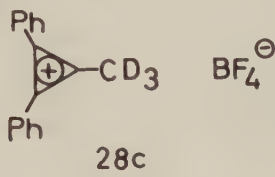
31



35

Durch Umsetzung des Diphenylcyclopropenylm-Perchlorates 17 mit 31 konnte das stabile farblose Salz 35 hergestellt werden, das dem Komplex 34 entspricht.

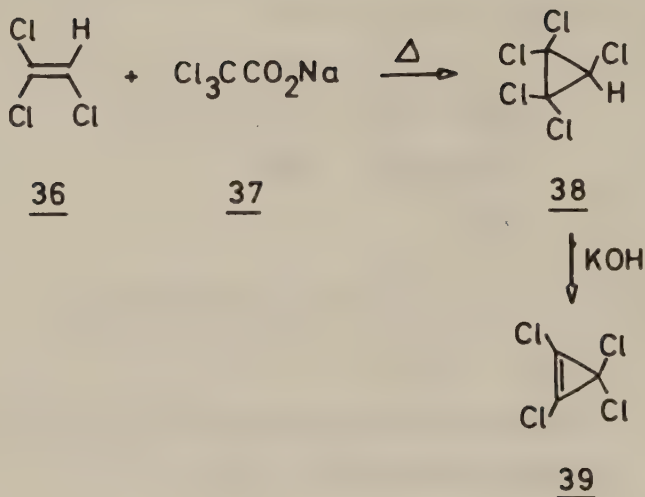
Durch Deprotonierung von 28c konnte der Deuteriumisotopen-effekt bestimmt werden: $k_H/k_D = 2.0$.



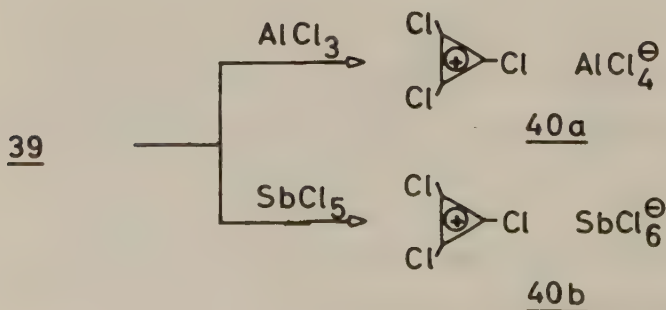
I.4. Friedel-Crafts-Arylierung mit dem Trichloro-cyclopropenylium-Ion

I.4.1. Allgemeines

Durch die Arbeiten von West und Mitarbeitern³⁸ wurde Tetrachlorcyclopropen als wichtige Ausgangsverbindung in die Dreiringchemie eingeführt. Seine leichte Zugänglichkeit aus technischen Produkten machen es zum billigsten Cyclopropen-Baustein. Durch Umsetzung von Trichlorethylen 36 (Reinigungsmittel) und Natriumtrichloracetat 37 (Unkrautvernichtungsmittel) erhält man das Pentachlorcyclopropan 38³⁹. Das Verfahren wurde inzwischen durch Sepiol et al. weiter verbessert⁴⁰. Durch Eliminierung von Chlorwasserstoff mit wässriger Kalilauge erhält man schließlich das Tetrachlorcyclopropen 39³⁹.



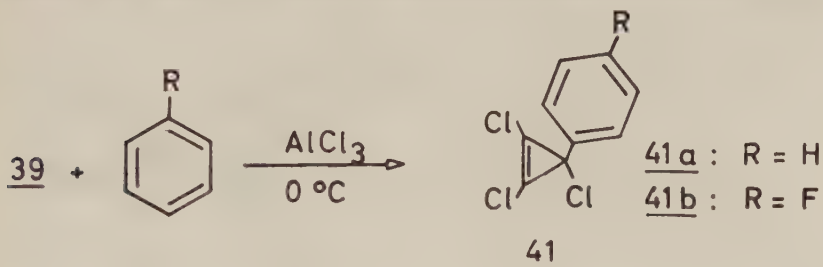
1964 wurden von West daraus die stabilen Trichlorcyclopropenylum-Salze 40a und 40b hergestellt^{41,42,43}.



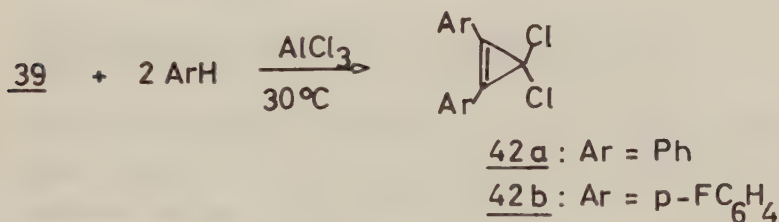
West setzte zuerst Tetrachlorcyclopropen mit Benzol und Fluorbenzol unter Friedel-Crafts-Bedingungen um⁴⁴. Als

Katalysator verwendete er Aluminiumtrichlorid.

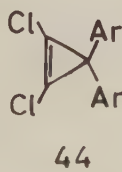
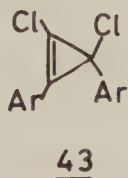
Man erhält bei 0°C die mono-Arylcyclopropene 41a und 41b.



Führt man die Reaktion bei 30°C durch, entstehen die Disubstitutionsprodukte 42a und 42b

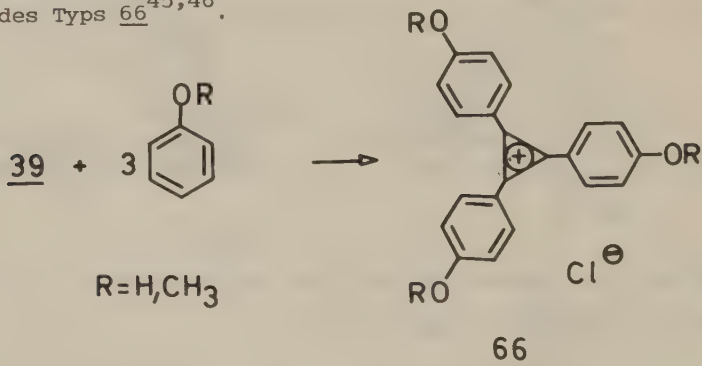


Die bei den Reaktionen ebenfalls möglichen Isomeren des Typs 43 und 44 entstehen nicht, da sie wegen der fehlenden Konjugation der Phenylreste mit der Doppelbindung thermodynamisch instabiler sind.



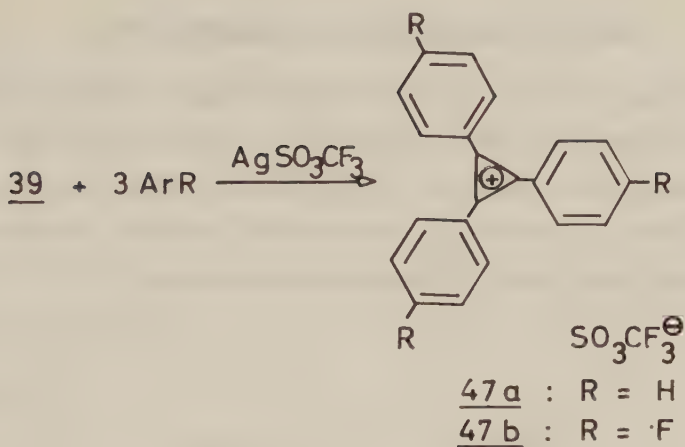
Eine Trisubstitution ist mit desaktivierten oder nur leicht aktivierten Aromaten nicht möglich. Erst der Einsatz von so

stark aktivierten Verbindungen wie Phenolen oder Anisolen führt zum Ersatz von drei Chloratomen; es entstehen die Salze des Typs 66^{45,46}.



I.4.2. Trisubstitution des Trichlorocyclopropenyl-Ions

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob andere Anionen als Tetrachloroaluminat eventuell eine Trisubstitution auch mit weniger reaktiven Aromaten ermöglichen können. Tatsächlich erwies sich das Trifluormethansulfonat als geeignet. Als Modellsubstanzen wurden Benzol und Fluorbenzol gewählt. Das Trifluormethansulfonat 45 wird in situ durch Zugabe von Silbertriflat 46 zu Tetrachlorcyclopropen erzeugt. Dann wird bis zum Ende der Chlorwasserstoffentwicklung zum Sieden erhitzt. Nach diesem Verfahren erhält man in etwa 70 % Ausbeute die Trisubstitutionsprodukte 47a und 47b.



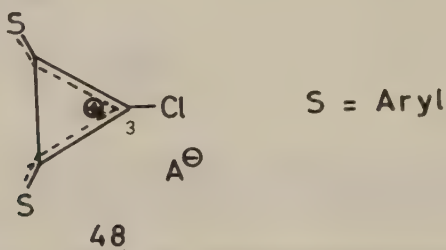
Die Methode hat ihre Grenze beim Nitrobenzol, das nicht mehr reagiert. Mit anderen Anionen wie Perchlorat, Tetrafluoroborat oder Hexachloroantimonat lässt sich Trisubstitution mit nicht aktivierten Aromaten nicht erzwingen.

Tabelle 3: Physikalische Daten von 47a und 47b

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV(CH ₃ CN) λ _{max} nm (log ε)
<u>47a</u>	250	1030	255 (4.18)
	(Zers.)	1140	305 (4.70)
		1270	321 (4.66)
		1410	
		1590	
<u>47b</u>	210	1030	255 (4.14)
	(Zers.)	1150	307 (4.66)
		1260	322 (4.60)
		1410	
		1600	

I.4.3. Interpretation des Anioneneinflusses

Eine Erklärung für diesen starken Einfluß des Anions auf die Reaktionsweise bietet die Betrachtung des Systems nach der Zweitsubstitution. Haben die beiden Substituenten S einen starken positiven mesomeren Effekt, so ergibt sich eine Verzerrung im Sinne eines Trimethincyaninsystems 48.

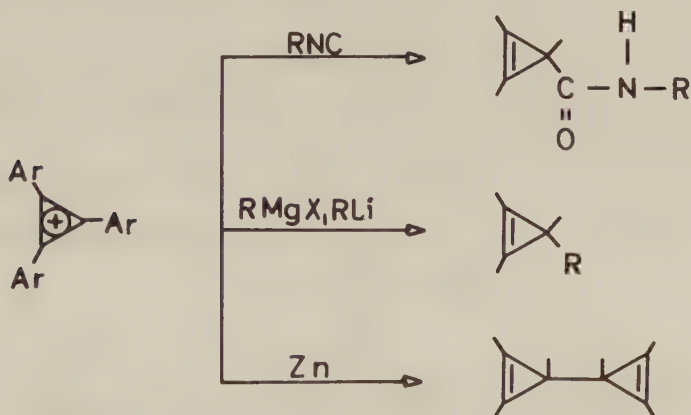


Die Ladungsdichte am C-Atom 3 wird dadurch vermindert, da die positive Ladung stark delokalisiert wird. Als Folge davon wird das Anion $A^{\ominus}$ immer schwächer an den Dreiring gebunden. Der Grenzfall wäre im völlig freien Kation erreicht, wo nur mehr die elektronischen Eigenschaften des Kations einen Einfluß auf die Substitution haben, das Anion aber bedeutungslos ist. Dies könnte etwa für $S = \text{Anisol}$ bereits der Fall sein. Wird jedoch die Donorkapazität von S verringert, so entsteht eine stärkere Wechselwirkung zwischen Kation und Anion. Die Nukleophilie des aromatischen Substrats reicht nun nicht mehr aus, um die zunehmend S_N2 -Charakter annehmende Substitution zu bewirken. Nur das Triflat-Anion, die beste bekannte nukleofuge Gruppe, ermöglicht bisher diesen Reaktionstyp.

I.4.4. Zusammenfassung von Kap. I.4.

Durch diese neue Reaktion ist es jetzt praktisch möglich, beliebige mono-, di- und trisubstituierte Arylcyclopropenylium-Salze herzustellen. Durch weitere Umsetzung mit Grignardverbindungen, Lithiumalkylen, Isonitrilen oder durch reduktive Kupplung lassen sich auch eine Fülle von neuen Cyclopropenderivaten erhalten (siehe Schema IV).

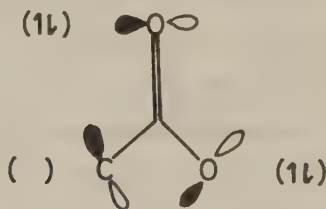
Schema IV



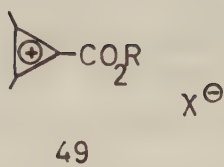
I.5. Das Diphenyl-methoxycarbonyl-Cyclopropenylium-Ion - ein stabiles Carboxy-carbeniumion

I.5.1. Allgemeines

Die Existenzfähigkeit von Carbenium-Ionen in α -Stellung zu einer Carbonylfunktion wurde für extrem ungünstig gehalten⁴⁷. Die beiden benachbarten "positiven" C-Atome schienen keine interne Stabilisierungsmöglichkeit zu haben. Erst in jüngerer Zeit wurde diese Ansicht bezweifelt. Berechnungen von M. Charpentier-Morize und N. T. Anh zeigten, daß unter günstigen Voraussetzungen bei planarer Anordnung eine "aromatische" Stabilisierung möglich ist, da es sich um ein Möbius-system mit vier Elektronen handelt⁴⁸.

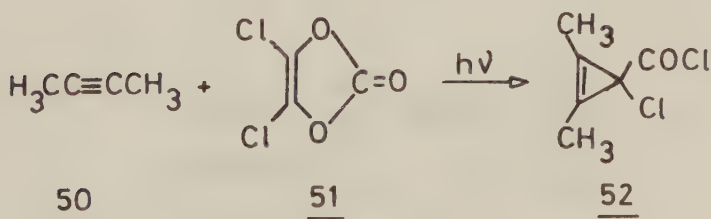


Der Versuch, Cyclopropenylium-Ionen des Typs 49 zu erzeugen, war auch im Hinblick auf das Problem der reduktiven Kupplung zu Bicyclopropenylen interessant (siehe Kap. II).



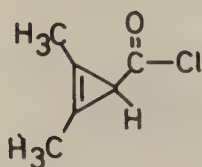
I.5.2. Bisher vorliegende experimentelle Befunde

Eine dem Typ 49 ähnliche Verbindung wurde von Scharf und Seidler hergestellt⁴⁹. Sie bestrahlten bei 0°C eine Mischung von Butin-(2) 50 und Dichlorvinylencarbonat 51 in Aceton. Dabei entsteht neben vier Hauptprodukten auch das 1-Chloro-cyclopropencarbonsäurechlorid 52 in geringer Ausbeute.

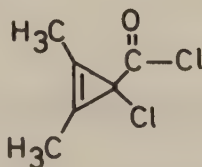


NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, daß es sich hierbei nicht um ein Cyclopropenyl-System handelt, sondern um ein kovalentes Cyclopropen-Derivat. Die Protonen der Methylgruppen zeigen im PMR-Spektrum ein Signal bei 2.216, das strukturell sehr ähnliche 53 ergibt ein Signal

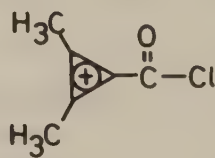
bei 2.11 δ . Dies gilt für die Messung in Tetrachlorkohlenstoff. Wechselt man jedoch zu konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel, so verschiebt sich das Signal um 0.99 ppm nach tieferem Felde, ein Hinweis für die Abdissoziation des Chloratoms am Ring und Ausbildung des aromatischen Cyclopropenyliumsystems 54.



53

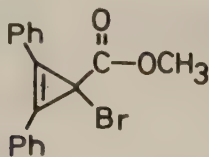


52

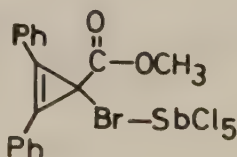


54

Eine ähnliche Argumentation gilt für die von I. Domnin et. al. hergestellten Verbindungen 55a und 55b⁵⁰.



55a



55b

Aufgrund der elektronenanziehenden Wirkung der Methoxycarbonylgruppe und der Konjugation der Phenylreste über die Doppelbindung wird das Halogenatom noch fester an den Ring gebunden als bei 52. Hexahalogenoantimonate neigen zu starker

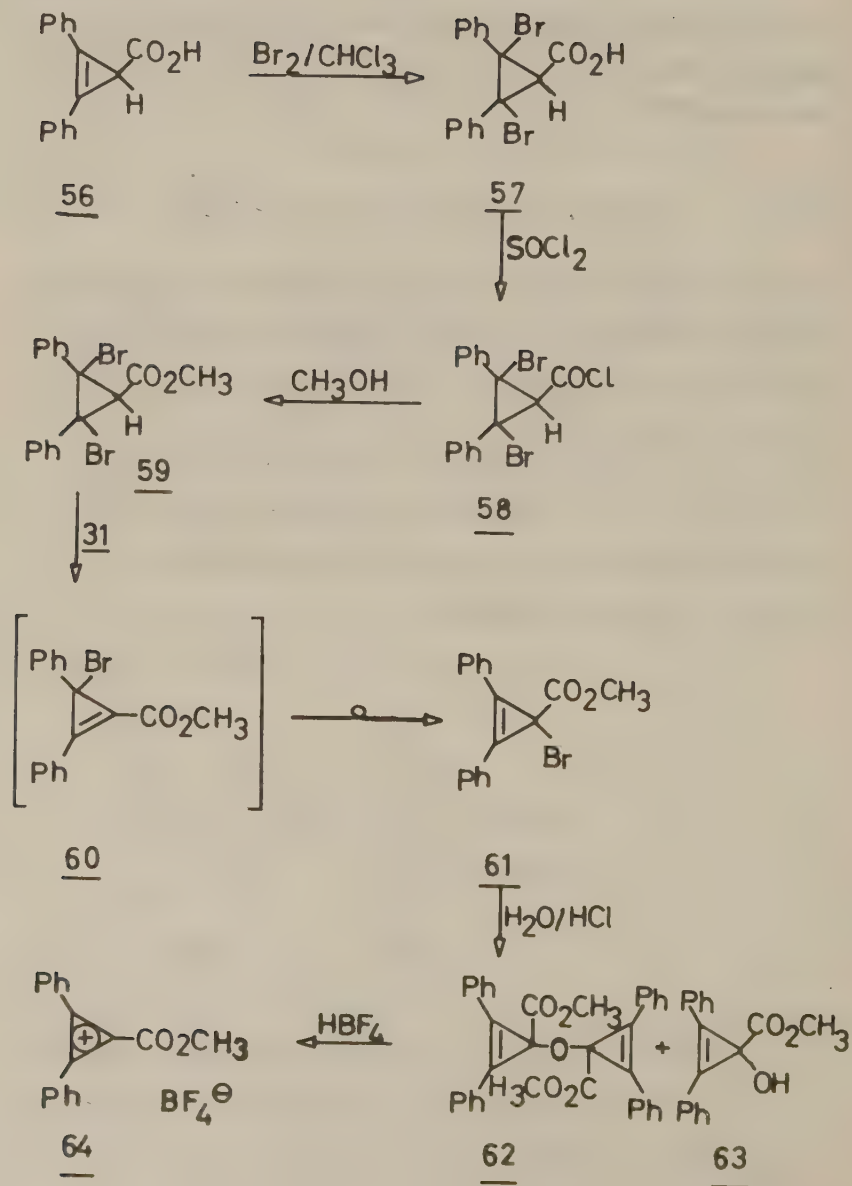
Assoziation und Bildung von Ionenpaaren. Zu diesem Problem ist eine Untersuchung mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie geplant, die Rückschlüsse über die Ladungsverteilung zulassen sollte⁵¹.

I.5.3. Synthese des Tetrafluoroborats von 49

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Kation des Typs 49 hergestellt werden, das geeignet zur reduktiven Kupplung zu Bicyclopropenylen ist. Dazu ist ein möglichst frei vorliegendes "nacktes" Ion mit einem nichtoxidierenden Gegenion notwendig, um Nebenreaktionen mit dem Reduktionsmittel zu verhindern. Das Tetrafluoroborat 64 sollte nach den bisherigen Erfahrungen diesen Ansprüchen gerecht werden.

Schema V zeigt den Syntheseweg.

Schema V

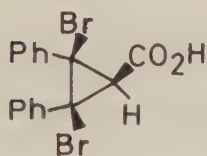


Die Cyclopropencarbonsäure 56 wurde nach einem modifizierten Verfahren der ursprünglichen Vorschrift hergestellt⁵².

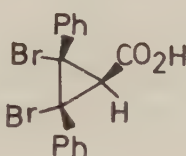
(Details im experimentellen Teil). Für die Bromierung wurde Chloroform als Lösungsmittel gewählt. In Tetrachlorkohlenstoff entstehen andere Produkte, z. T. unter Ringöffnung⁵¹.

Die Dibromsäure 57 existiert in drei stereoisomeren Formen:

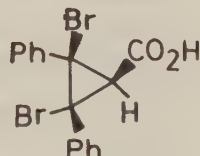
a) cis-cis, b) trans-trans und c) cis-trans (bezogen auf die Carboxylfunktion).



57a



57b



57c

Das PMR-Spektrum des Bromierungsproduktes zeigt zwei Signale für das Ringproton bei $\delta = 3.28$ und bei $\delta = 3.41$. Es entstehen also mindestens zwei Isomere, möglicherweise aber auch drei, falls die Signale zweier H-Atome die gleiche chemische Verschiebung haben sollten. Die Strukturen wurden nicht weiter zugeordnet, da dies für die weiteren Umsetzungen nicht von Bedeutung ist. Die Bromierung des Esters 59 in Hexan wurde von I. Domnin eingehend untersucht⁵⁰.

Die Reaktion von 57 mit Thionylchlorid in Benzol liefert 58, das nicht weiter isoliert oder gereinigt werden muß. Benzol und überschüssiges Thionylchlorid werden einfach abdestilliert und der Rückstand mit einem großen Überschuß Methanol ver-

setzt, ohne eine Base zuzusetzen. Der so erhaltene Methyl-ester wird in trockenem Aceton gelöst und mit einem Überschuß von Diazabicyclo-octan 31 versetzt.

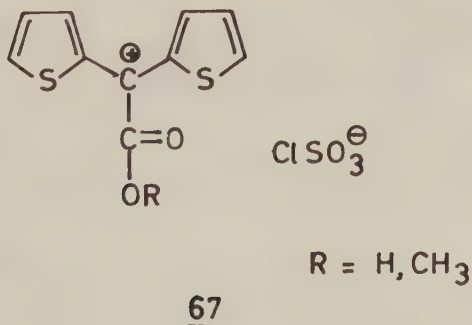
Versucht man den reinen α -Bromcarbonsäureester 61 zu isolieren, so treten dabei erhebliche Schwierigkeiten und Substanzverluste auf:

- Das Hydrobromid des Diazabicyclo-octan ist zwar in Aceton schwer löslich, trotzdem bleibt eine störende Menge in Lösung.
- Die Reaktion läuft nicht quantitativ ab, d. h. es befindet sich auch noch ein Teil nicht protonierte Base im Gemisch.
- Dadurch ist auch noch ein Teil Dibromester in der Mischung.
- Geeignetes Solvens für die Kristallisation ist Ether; darin sind jedoch 61 und das Hydrobromid der Base schlecht löslich, so daß es zu schwer auftrennbaren Gemischen kommt.

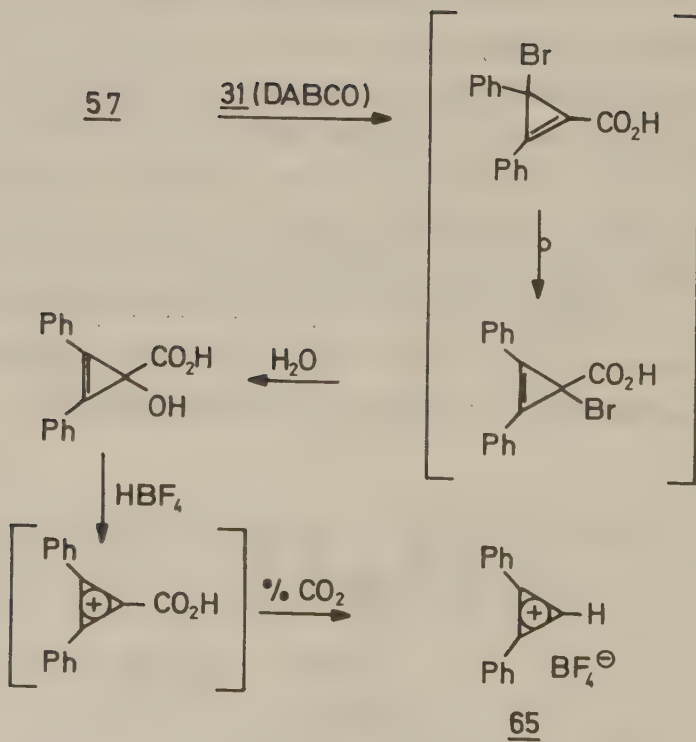
Aus diesen Gründen wurde die Gesamt Mischung mit 10 %iger Salzsäure versetzt. Überschüssige Base wird dabei protoniert und geht zusammen mit dem ursprünglich gebildeten Hydrobromid in Lösung. Gleichzeitig entstehen durch Hydrolyse der Ether 62 bzw. das Hydroxid 63, die zusammen mit nicht umgesetztem 59 mit Ether von der Salzsäurephase abgetrennt werden. Nach Abziehen des Ethers bleibt ein öliger

Rückstand, der mit trockenem Chloroform versetzt wird. Daraus läßt sich mit etherischer Tetrafluoroborsäure das Kation 64 ausfällen. 59 bleibt in der Lösung zurück.

Führt man einen analogen Prozeß mit der Carbonsäure 57 durch, so isoliert man das Diphenylcyclopropenylium-Ion 65 (siehe Schema VI). Im Gegensatz zu 64 kann sich 66 durch Decarboxylierung stabilisieren. Auch Versuche bei tieferer Temperatur brachten keinen Erfolg. Carbenium-Ionen, die benachbart zu einer Carboxyl-Funktion sind, sind also voraussichtlich nicht stabil, da bereits die relativ kleinere Ladungsdichte pro Kohlenstoffatom in Dreiring zur Decarboxylierung führt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von G. Nilles und R. Schuetz für das Kation 67 erhalten, das im Falle von R = Methyl in Lösung stabil ist, sich mit R = H jedoch zersetzt⁵³.



Schema VI



II. Synthese von Bicyclopropenylen

II.1. Allgemeines

Ursprünglich war das Interesse am Bicyclopropenylsystem rein mechanistisch begründet. Es wurde als letztes in die Betrachtung der Valenzisomeren des Benzols einbezogen. Abschätzung der Bildungsenthalpien der einzelnen Valenzisomeren ergeben, daß das Bicyclopropenyl das energiereichste System ist. Ein ähnliches Ergebnis brachte eine MINDO/3-Rechnung aus dem Jahr 1975, wobei jedoch der Wert für das Bicyclopropenyl um einige kcal zu niedrig liegen dürfte, da MINDO/3 allgemein die Spannungsenergie kleiner Ringe unterschätzt⁵⁴. Andererseits wird die Bildungsenergie kompakter Moleküle zu hoch eingeschätzt, so daß für das Prisman ein zu hoher Wert resultiert. Man ist zwischenzeitlich allgemein der Ansicht, daß 6 das energiereichste Valenzisomere ist⁵⁵.

Tabelle 4: Bildungsenthalpien der Valenzisomeren des Benzols aus einer MINDO/3-Rechnung⁵⁴

	Molekül	Bildungsenthalpie H_f [kcal/mol]
<u>1</u>	Benzol	28.8
<u>2</u>	Dewar-Benzol	98.7
<u>3</u>	Benzvalen	114.1
<u>6</u>	Bicyclopropenyl	124.2
<u>4</u>	Prisman	128.9

Durch diesen hohen Energiegehalt ist das Bicyclopropenyl aber auch von synthetischem Interesse, da es Wege zu anderen hochenergetischen Molekülen eröffnen sollte. Dies wurde zuerst von Weiß et al. mit der silberkatalysierten Umlagerung zum Dewarbenzol verifiziert⁵⁶. Daran anschließend kam es zu einer Reihe von Untersuchungen zu diesem Thema, so daß dieser Weg inzwischen eine rationelle Synthese von bestimmten, sonst nicht zugänglichen Dewarbenzolen darstellt⁵⁷⁻⁵⁹. Daneben bietet auch die Isomerisierung zum Benzol die Möglichkeit, speziell hochsubstituierte Verbindungen herzustellen, die anders nur schwer oder nicht zugänglich sind.

II.1.1.1. Bisher bekannte Synthesen

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gibt es nur zwei prinzipielle Wege, um Bicyclopropenyle herzustellen. Beide sind auf wenige spezifisch substituierte Verbindungen beschränkt. Eine allgemeine Synthese ist nicht bekannt. Die beiden Möglichkeiten sind:

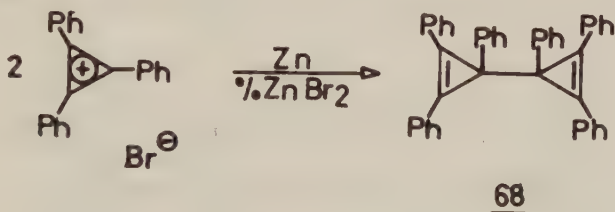
1. Reduktive Kupplung von Cyclopropenylum-Salzen
2. Zweifache Carbenaddition an Butadiene.

II.1.1.1.1. Reduktive Kupplung von Cyclopropenylum-Salzen

Dabei wird ein Cyclopropenylum-Ion mit einem geeigneten Metall oder Metallsalz umgesetzt, wobei das Bicyclopropenyl und ein Salz des Metalls in einer höheren Oxidationsstufe entstehen.

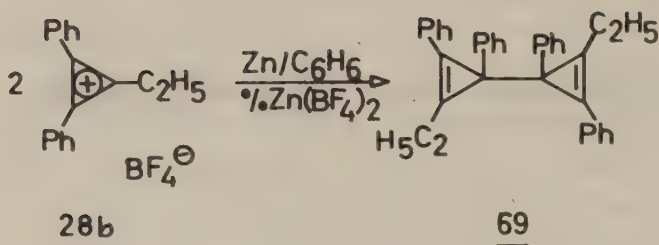


Auf diese Weise wurde 1959 von R. Breslow et al. als erstes Derivat des Bicyclopropenyls das Hexaphenylsystem 68 erzeugt⁸.

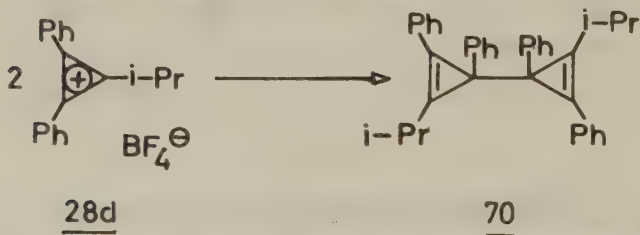


Dieser Weg ist synthetisch sinnvoll für die meisten Triarylcyclopropenylum-Salze. Die Reaktion ergibt Ausbeuten bis zu 80 %.

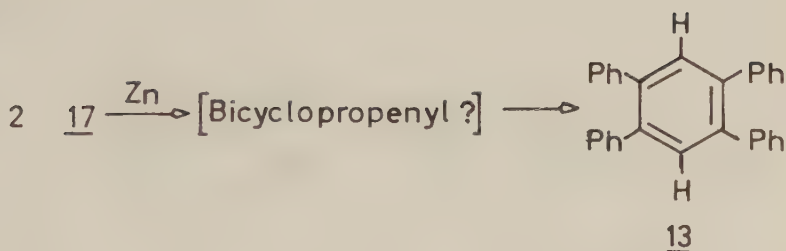
Ebenfalls von R. Breslow wurde von der Kupplung des Kations 28b berichtet, das allerdings in nur 3 %iger Ausbeute 69 liefert¹⁸.



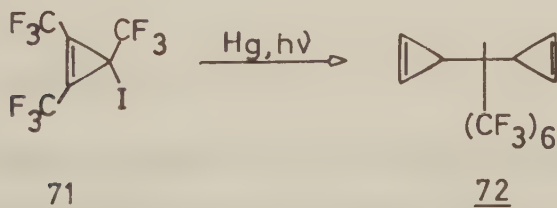
Von einer japanischen Gruppe wurde 1974 die Kupplung des Diphenyl-isopropyl-cyclopropenylum-Ions 28d mit Zink oder Chrom(II)chlorid in wässriger Salzsäure durchgeführt. Auch hier entsteht das am Brückenkopf phenylsubstituierte Isomere 70⁶⁰.



Diese Reaktionen sind nicht auf andere Substituenten übertragbar. So entsteht zum Beispiel im Falle des Diphenyl-cyclopropenylum-Ions 17 im wesentlichen das p-Benzol 13¹⁸.

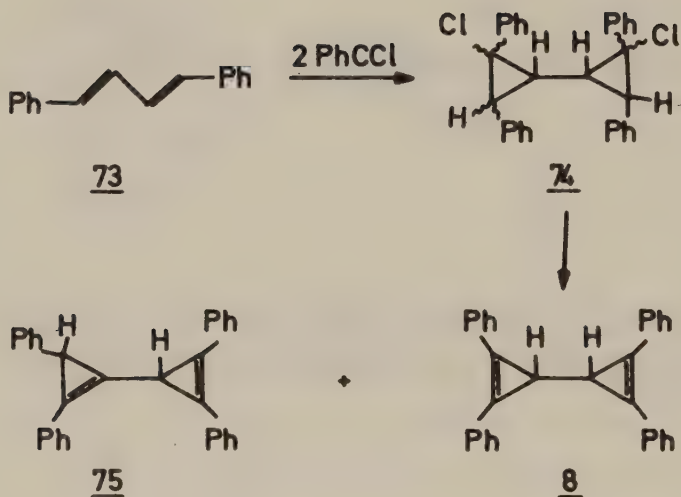


Auch das unlängst von Le Mai hergestellte Hexakis-(trifluor-methyl)-bicyclopropenyl 72 wurde auf ähnlichem Wege aus 71 erzeugt⁶¹.



II.1.1.2. Synthese durch Addition von Carbenen an Butadiene

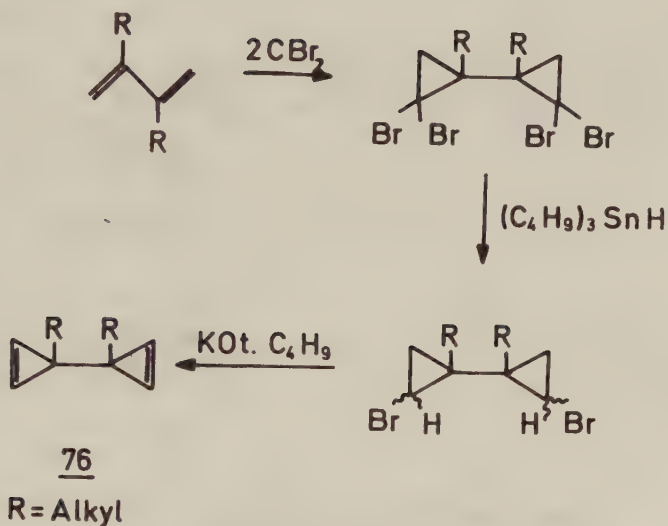
Die erste Synthese eines Bicyclopropenyls nach dieser Methode wurde ebenfalls von R. Breslow berichtet¹⁸. Durch zweifache Addition von Phenylchlorcarben an 1,4-Diphenylbutadien 73 entsteht das Bicyclopropyl 74 aus dem anschließend Chlorwasserstoff eliminiert wird zum Bicyclopropenyl 8. Daneben entsteht noch etwas 75.



Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung wurde im Rahmen dieser Arbeit wesentlich verbessert. Bei doppelter Ausbeute wurde der Arbeitsaufwand stark reduziert. Da die Qualität des verwendeten Kalium-tertiär-butanolats von entscheidender Bedeutung ist, wurde es selbst hergestellt (nähere Einzelheiten siehe experimenteller Teil).

Nach demselben Prinzip wurden die Bicyclopropenyle des Typs 76 von F. Bickelhaupt und Mitarbeitern dargestellt. (Siehe Schema VII)⁵⁸.

Schema VII



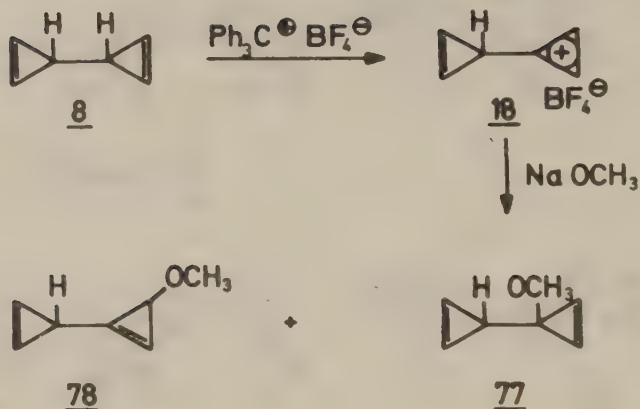
II.2. Synthese von neuen Tetraphenylbicyclopropenylen

II.2.1. Nukleophile Substitution am 1-Methoxytetraphenylbicyclopropenyl

Das Methoxybicyclopropenyl **77** ist nach Schema VIII leicht aus Tetraphenylbicyclopropenyl **8** zugänglich.

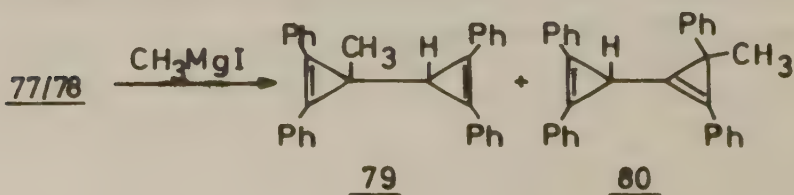
Es bildet mit dem iso-Methoxybicyclopropenyl **78** schwer trennbare Gemische. Für die folgenden Umsetzungen wurde immer ein Gemisch der beiden Verbindungen eingesetzt.

Schema VIII



unbez. Pos. sind phenylsubst.

Bei der Umsetzung mit Grignardverbindungen entsteht ein Gemisch der beiden isomeren Bicyclopropenyle des Typs 79 und 80. Das Produktverhältnis 79/80 ist dabei unabhängig vom Verhältnis 77/78. Die Isomeren sind im allgemeinen durch Umkristallisieren aus Acetonitril leicht voneinander zu



trennen. Sie lassen sich durch ihre PMR-Spektren unterscheiden. Das Signal des Ringprotons der iso-Verbindung kommt bei tieferem Feld als das des in 1-Stellung substituierten Bicyclopropenyls. Die Verschiebung ist auf die zweifache Allylstellung des Protons in 80 zurückzuführen. Die Umsetzungen mit den Grignardreagentien verlaufen quantitativ. Beim Versuch, den t-Butylrest einzuführen, entstand ein Gemisch der reduzierten Verbindungen 8 und 75. Die sterische Hinderung ist offensichtlich bereits zu groß, um einen normalen Verlauf der Reaktion zuzulassen.



In der folgenden Tabelle 5 sind die physikalischen Daten einiger Tetraphenylbicyclopropenyle zusammengestellt, die auf diesem Wege hergestellt wurden.

Tabelle 5: Spektroskopische Daten von einigen Bicyclo-
propenylderivaten

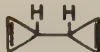
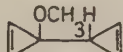
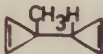
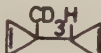
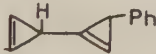
Bicyclopropenyl a)	Schmp. °C	PMR (CDCl ₃) δ	UV (CHCl ₃) λ _{max} nm(log ε)	IR (KBr) cm ⁻¹ b)
 <u>8</u>	164-165	2.41 (s, 2H)	328 (4.57)	1800
 <u>75</u>	128-131	2.98 (s, 1H) 3.32 (s, 1H)	331 (4.30) 314 (4.44) 296 (4.46)	1800
 <u>77</u>	108-112	3.00 (s, 1H) 3.17 (s, 3H)	333 (4.42) 317 (4.50)	1780 1808
 <u>78</u>		3.30 (s, 1H) 3.32 (s, 3H)	307 (4.49)	1835

Tabelle 5: (Fortsetzung)

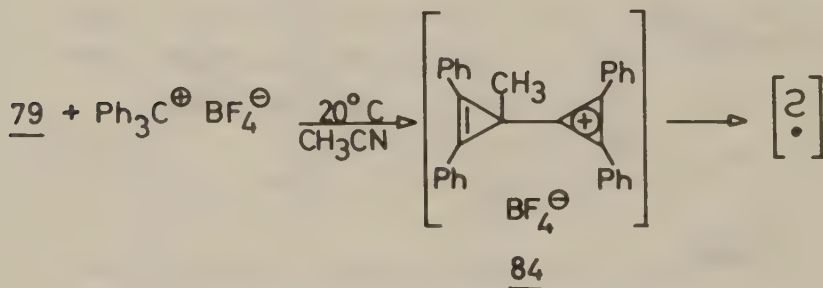
Bicyclopropenyl a)	Schmp. °C	PMR (CDCl ₃) δ	UV(CHCl ₃) λ _{max} nm(log ε)	IR(KBr) cm ⁻¹ b)
 <u>79</u>	126-128	1.53 (s, 3H) 2.53 (s, 1H)	330 (4.51) 290 (4.36)	1800
 <u>80</u>	99-101	1.65 (s, 3H) 3.30 (s, 1H)	334 (4.33) 316 (4.47) 300 (4.50)	1812 1817
 <u>81</u>	127	2.57 (s, 1H)	329 (4.50) 290 (4.38)	1800
 <u>82</u>	110	0.33 (m, 4H) 1.57 (m, 1H) 2.77 (s, 1H)	331 (4.50) 308 (4.46) 290 (4.40)	1795
 <u>83</u>	117	3.42 (s, 1H)	328 (4.50) 314 (4.61) 303 (4.52)	1810

a) Unbezeichnete Positionen sind phenylsubstituiert

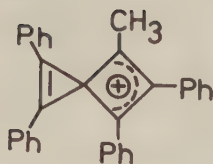
b) C=C Cyclopropen

II.2.2. Substitution des zweiten Brückenatoms im Tetraphenylbicyclopropenyl

Setzt man das 1-Methylbicyclopropenyl 79 mit Triphenylmethylum-tetrafluoroborat um unter gleichen Bedingungen wie bei der Dehydrierung des unsubstituierten Tetraphenylbicyclopropenyls 8, so erhält man überraschenderweise nicht das Kation 84, sondern eine violette, salzartige Verbindung unbekannter Struktur.

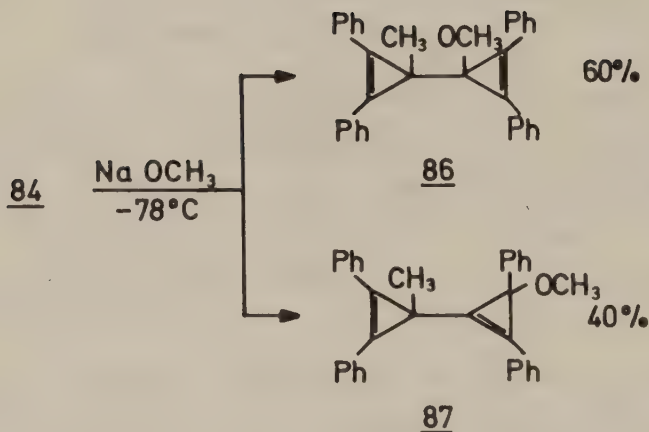


Eine Erklärung dieses drastischen Effekts der Methylgruppe ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich. Sterische Einflüsse sollten für das Problem praktisch nicht von Bedeutung sein, und auch der elektronische Unterschied zwischen dem Proton und der Methylgruppe gibt keinen überzeugenden Aufschluß für dieses Verhalten. Eventuell ist eine Umlagerung zum Spirosystem 85 und eine nachfolgende Dimerisierung möglich, da das Massenspektrum der violetten Verbindung Bruchstücke von über 700 Massenzahlen aufweist.



85

84 lässt sich jedoch durch Absenken der Temperatur und Wechsel des Lösungsmittels herstellen. Setzt man einer Lösung von 79 in Dichlormethan oder Schwefeldioxid bei -78°C eine äquimolare Menge Triphenylmethyl-tetrafluoroborat zu, so bildet sich eine intensiv gelbe Lösung, aus der mit vorgekühltem Ether ein farbloser Niederschlag ausgefällt werden kann. Dieser kann durch Absaugen in einer Tieftemperaturfritte isoliert werden. 84 ist sehr temperaturempfindlich. Ein nicht vorgekühlter Spatel oder der Kontakt mit einem nicht gekühlten Teil der Fritte bewirken die sofortige Zersetzung zu der oben beschriebenen violetten Verbindung. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, werden die farblosen Kristalle von der Fritte mit Dichlormethan bei -78°C abgelöst und die Lösung in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Das Kation wurde mit kaltem Methanol/Natriummethylat aufgefangen. Es bildete sich ein Gemisch der beiden isomeren Methoxymethylbicyclopropenyle 86 und 87.



Die beiden Isomeren sind aus Acetonitril/Methanol nur schwer zu trennen. Für die weitere Umsetzung kann jedoch das Gemisch eingesetzt werden. Die Struktur der Verbindungen ergibt sich aus den physikalischen Daten und dem Vergleich mit den Methoxybicyclopropenylen 77 und 78 (siehe Tabelle 6).

Durch Reaktion mit Methylmagnesiumjodid erhält man die beiden Dimethylbicyclopropenyle 88 und 89, die sich aus Acetonitril leicht trennen lassen (physikalische Daten siehe Tab. 6).

Durch ähnliche Umsetzungen mit Grignardreagentien ist es nun möglich, bei weitgehend freier Auswahl der Substituenten eine Fülle von neuen Tetraphenylbicyclopropenylderivaten herzustellen. Durch die silberkatalysierte Umlagerung zu Dewarbenzolen, die Bicyclopropenyl-Cope-Umlagerung (siehe Kap. III) und die Aromatisierung zu Benzolderivaten sind

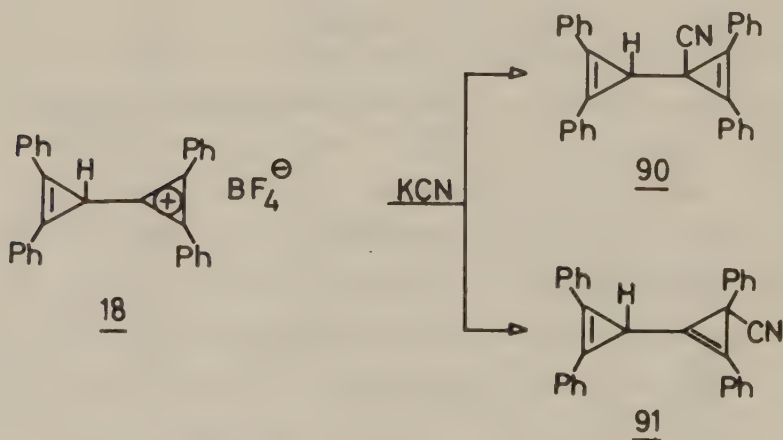
eine Reihe von weiteren interessanten Verbindungen zugänglich. Die Dimethylverbindung brachte wesentliche neue Erkenntnisse für den Mechanismus sowohl der silberkatalysierten als auch der thermischen Bicyclopropenyl-Umlagerung⁶².

Tabelle 6: Physikalische Daten der Bicyclopropenyle 86-89

Bicyclopropenyl	Schmp. °C	PMR (CDCl ₃) δ	UV(CHCl ₃) λ _{max} nm(log ε)	IR(KBr) cm ⁻¹ a)
<u>86</u>	148	1.91 (s, 3H) 3.14 (s, 3H)	316 (4.50)	1805
<u>87</u>		1.84 (s, 3H) 3.36 (s, 3H)		
<u>88</u>	170	2.60 (s, 6H)	331 (4.46) 310 (sh) 288 (sh)	1795
<u>89</u>		1.65 (s, 3H) 1.86 (s, 3H)		

II.2.3. Nukleophile Addition am Kation 18

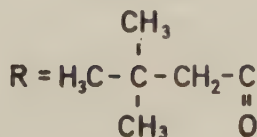
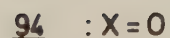
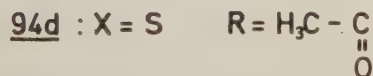
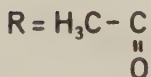
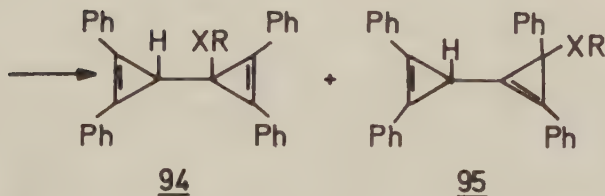
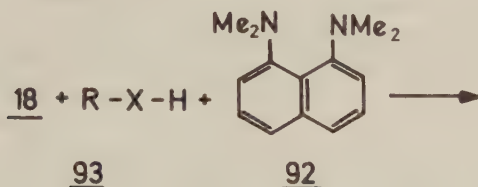
Umsetzungen des Kations 18 mit anionischen Nukleophilen verlaufen oft nicht zufriedenstellend, da für die salzartigen Verbindungen kein geeignetes Lösungsmittel existiert oder die Basizität so groß ist, daß durch Wasser-
spuren Ringöffnung eintritt. So wird z. B. das Cyan-Bicyclo-
propenyl 90 (zusammen mit 91) durch Umsetzung von 18 mit
Kaliumcyanid in Dimethylformamid hergestellt. Die Reak-
tion erfolgt sehr langsam, die Ausbeuten sind mäßig und
die Aufarbeitung muß wässrig erfolgen.



Eine bessere Möglichkeit ist die Umsetzung von 18 mit einer Verbindung, die ein acides Proton enthält, und einer nichtnukleophilen Hilfsbase. Man vermeidet auf diese Weise die oft schwer löslichen Salze und erreicht Ausbeuten bis fast 100 %. Als geeignetste Base erwies sich 1,8-bis-(Dimethylamino)-naphthalin ("proton sponge") 92. Neben der

minimalen Nukleophilie hat sie noch den Vorteil, daß das Tetrafluoroborat der protonierten Form in Benzol praktisch völlig unlöslich ist.

Zur Durchführung der Reaktion löst man das Substrat 93 in Benzol und gibt eine äquimolare Menge 92 zu. Dabei liegt die freie Base offenbar im Gleichgewicht mit ihrem Anion vor; in keinem Falle wurde die Bildung eines Niederschlags beobachtet, der sich ausbilden würde, wenn die Säure-Base-Reaktion in größerem Umfang stattfinden würde. In der Lösung suspendiert man nun eine äquimolare Menge des Kations. Sofort beobachtet man das Umlösen des Festkörpers; das gelbliche 18 verschwindet und es entsteht das farblose Salz von 92 als Niederschlag.



Bei der Reaktion entsteht meistens das Isomere 95 als Nebenprodukt. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril läßt sich 94 rein gewinnen. In Tabelle 7 sind die physikalischen Daten der Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 7: Physikalische Daten der Verbindungen 94a-d

Verb.	Schmp. °C	PMR (CDCl ₃) δ	IR (KBr) cm ⁻¹
<u>94a</u>	110 (Zers.)	2.07 (s, 3H) 3.33 (s, 1H)	1745 ^{a)} 1810 ^{b)}
<u>94b</u>	102-104	1.03 (s, 9H) 2.26 (s, 2H) 3.31 (s, 1H)	1730 ^{a)} 1810 ^{b)}
<u>94c</u>	195	2.77 (s, 3H) 3.47 (s, 1H)	1130 1290 1810 ^{b)}
<u>94d</u>	163-164	2.40 (s, 3H) 3.45 (s, 1H)	1695 1815 ^{b)}

a) C=O

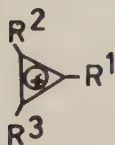
b) C=C, C=C-Gruppen

II.3. Beiträge zur reduktiven Kupplung von Cyclopropenylium-Salzen

II.3.1. Aryl- und Alkyl-Cyclopropenylium-Ionen

Alle im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Versuche, Trialkylcyclopropenylium- und Diphenylalkyl-cyclopropenylium-Ionen mit Zink oder Natrium in Benzol, Toluol oder Acetonitril zu kuppeln, verliefen ergebnislos. Zwar entstehen fast immer reduzierte Produkte (was aus der Lage der Protonen der Alkylgruppen im PMR-Spektrum geschlossen werden kann), jedoch ließen sich keine Bicyclopropenyle in präparativ interessanten Mengen nachweisen. Die Substanzgemische enthalten vermutlich Benzole und eine Reihe offenkettiger Zersetzungsprodukte. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die eingesetzten Kationen.

Tabelle 8: Zur reduktiven Kupplung eingesetzte Alkyl/Aryl-Cyclopropenyliumionen



R^1	R^2	R^3
CH_3	CH_3	CH_3
Ph	Ph	$t-C_4H_9$
$t-C_4H_9$	$t-C_4H_9$	$t-C_4H_9$
Ph	Ph	CH_3
Ph	$t-C_4H_9$	$t-C_4H_9$

Erfolgreich verlief jedoch die Kupplung des durch Friedel-Crafts-Arylierung (siehe Kap. I.4.) hergestellten Kations 47b. Nach zwei Stunden Erhitzen am Rückfluß mit Zinkstaub in Benzol entsteht in 80 % Ausbeute das Bicyclopropenyl 96. Es kann thermisch durch Aufschmelzen in das Benzol 97 umgelagert werden. Die Struktur von 96 folgt einerseits aus der Umlagerung zu 97, andererseits aus den physikalischen Daten (siehe Tabelle 9) und dem Massenspektrum, das neben dem Molekülpeak bei $m/e = 642$ als intensivsten Peak $m/e = 321$ zeigt, was der Rückspaltung zum Kation entspricht. Dadurch ist gesichert, daß es sich um kein anderes Valenzisomeres des Bicyclopropenyls handelt.

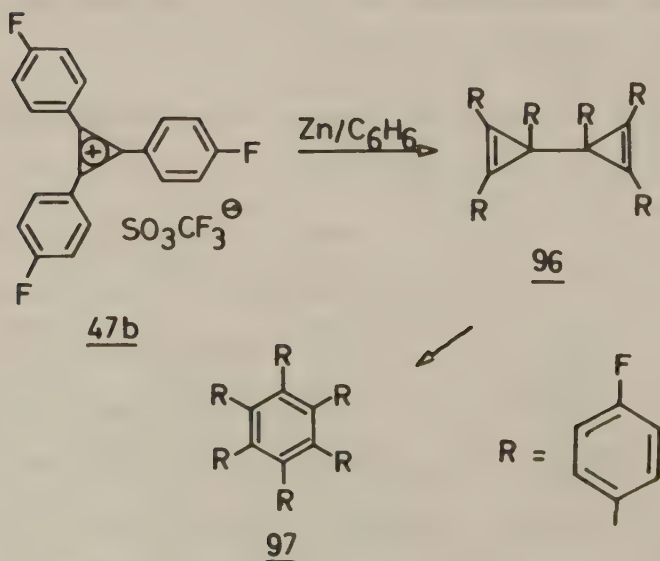


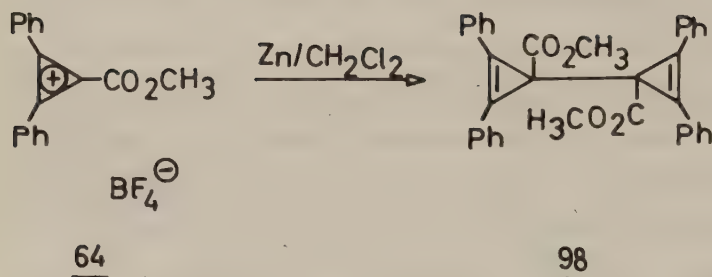
Tabelle 9: Physikalische Daten der Verbindungen 96 und 97

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV(CH ₂ Cl ₂) $\lambda_{\max}$ nm(log ϵ)
<u>96</u>	221	825 1225 1500 1600 1795 ^{a)}	303(4.51)
<u>97</u>	300	825 1230 1510 1605	243(4.63)

a) C=C Cyclopropen

II.3.2. Kupplung des Diphenyl-methoxycarbonyl-cyclopropenylum-tetrafluoroborats: Versuch zur Herstellung eines Derivats des Triafulvalens

Die Umsetzung des Kations 64 (Synthese siehe Kap. I.5.) mit Zink in trockenem Methylenchlorid bei Raumtemperatur liefert in guter Ausbeute das Bicyclopropenyl 98. Die beiden anderen möglichen Isomeren 99 und 100 konnten nicht beobachtet werden.



Die Struktur des Isomeren erfolgt aus den physikalischen Daten (Tabelle 10) und der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Dialkohol 101. Das Isomere 100 würde nach Reduktion im PMR-Spektrum zwei verschiedene Signale für die Methylengruppe geben, das Isomere 99 würde zwar nur ein Signal zeigen, das jedoch erheblich nach tieferem Feld verschoben sein müßte.

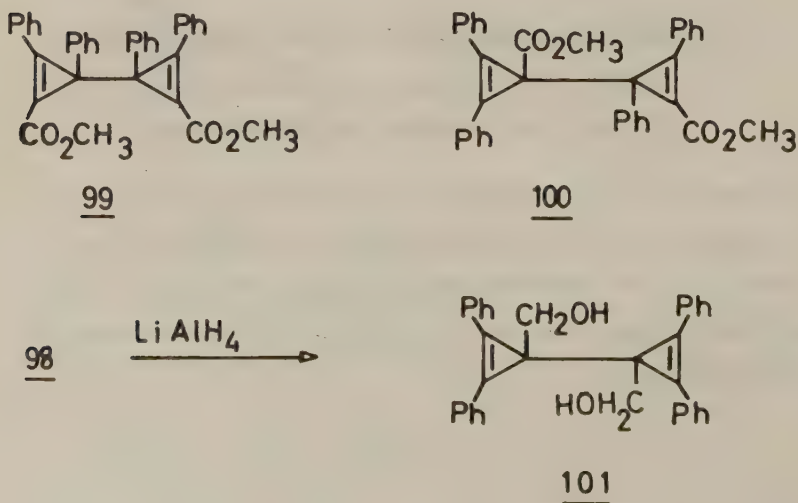


Tabelle 10: Physikalische Daten der Verbindungen 98 und 101

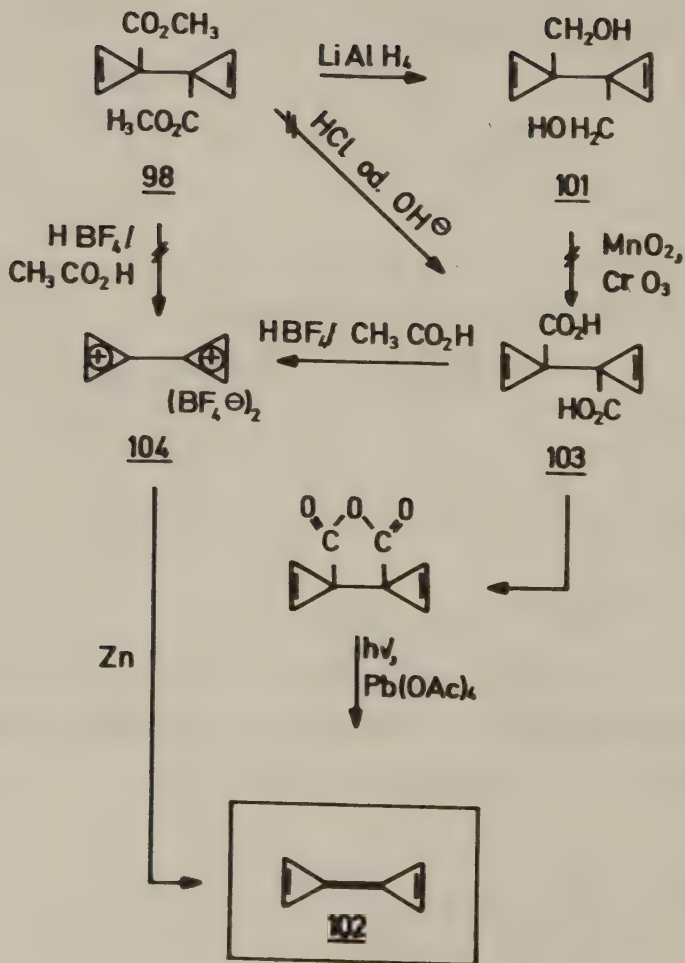
Verb.	Schmp. °C	IR(KBr) cm ⁻¹	PMR(CDCl ₃) δ	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} nm(log ε)
<u>98</u>	228	1705 ^{a)} 1845 ^{b)}	3.70(s,6H)	303(4.59) 315(4.58) 333(4.40)
<u>101</u>	180	1800 ^{b)}	4.09(s,4H)	290(4.28) 325(4.22)

a) C=O

b) C=C Cyclopropen

Beide Verbindungen sind potentielle Vorläufer für die Synthese des Tetraphenyltriafulvalens 102 oder dessen Folgeprodukte. Schema IX zeigt mögliche Wege zu 102.

Schema IX



unbez.Positionen sind phenylsubst.

In der Praxis gelang es jedoch bisher nicht, die Dicarbonsäure 103 herzustellen. Die Verseifung von 98 wurde mit Kaliumhydroxid in Wasser, Methanol und Ethylenglykol versucht. Reaktionszeiten bis zu 48 Stunden brachten kein Ergebnis. Temperaturerhöhung bis 170°C führte schließlich zur Zersetzung. Auch saure Verseifung mit konzentrierter Salzsäure war nicht möglich. Eventuell ist dafür die gegenseitige sterische Hinderung durch die beiden Estergruppen verantwortlich.

Andererseits scheiterte auch die Oxidation des Alkohols 101 zum Aldehyd oder zur Säure. Chromtrioxid in Pyridin bzw. aktiviertes Mangandioxid greifen offensichtlich auch die Cyclopropen-Doppelbindung an und zerstören das Molekül vollständig. Die Umsetzung von 98 mit wasserfreier Tetrafluoroborsäure in Eisessig ergaben statt des erhofften Dikations 104 nur Teer.

Obwohl diese Versuche alle mit einem Mißerfolg endeten, ist dieser Weg wohl weitere Bemühungen wert, da das Triäfulvalen-Molekül in greifbarer Nähe zu sein scheint.

II.3.3. Theorie der reduktiven Kupplung von Cyclopropenylium-Ionen

Betrachtet man die bisher unternommenen Versuche, Bicyclopropenyle durch reduktive Kupplung von Cyclopropenylium-Ionen zu erzeugen, im Zusammenhang (Schema X), so ergibt sich ein systematisierbares Gesamtbild. Je nach dem Substitutionsmuster des Cyclopropenylium-Systems lassen sich

folgende Fälle unterscheiden:

1. Tris-donor-Substitution.

Die Reduktion ist nur unter so drastischen Bedingungen möglich, daß irreversible Folgereaktionen eintreten.

2. Tris-aryl-Substitution.

Bicyclopropenylbildung in guten Ausbeuten.

3. Tris-akzeptor-Substitution.

Bicyclopropenylbildung in guten Ausbeuten.

4. Diaryl-alkyl-Substitution.

Kupplung unter gewissen Umständen möglich, jedoch abhängig vom Alkylrest.

Die Kupplung erfolgt über ein phenylsubstituiertes C-Atom.

5. Diphenyl-akzeptor-Substitution.

Bicyclopropenylbildung in guten Ausbeuten.

Kupplung erfolgt über das akzeptorsubstituierte C-Atom.

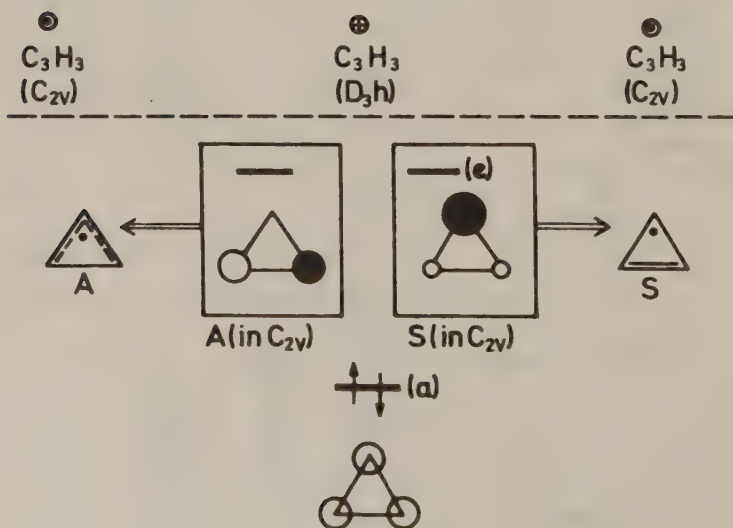
6. Diphenylsubstitution.

Es entsteht das Benzol 13 der p-Reihe.

Beispiele für diese Reaktionen sind in Schema X zusammengestellt.

Zum Verständnis dieser Beobachtungen bietet sich eine Betrachtung der intermediär auftretenden Cyclopropenyl-Radikale an. Zunächst sei der Fall des Grundkörpers behandelt. Wird ein Elektron in das Cyclopropenylum-Kation eingelagert, so muß es eines der beiden entarteten e-Orbitale besetzen. Hieraus resultieren zwei verschiedene Jahn-Teller-Verzerrungen, die zu zwei verschiedenen Zuständen des Cyclopropenyl-Radikals führen. Je nachdem ob das (in C_{2v}) symmetrische (S) oder das antisymmetrische (A) Orbital besetzt wird, entstehen die in Schema XI mit S bzw. A bezeichneten Zustände.

Schema XI



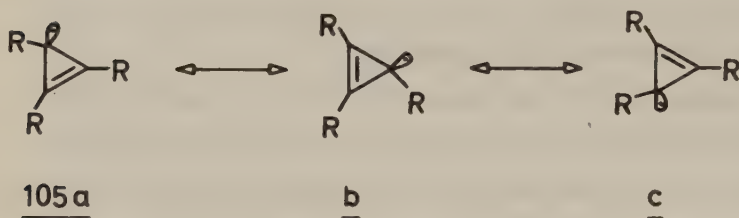
Aufgrund der Koeffizientenstruktur der leeren e-Orbitale im Cyclopropenyl-Ion stellt S ein weitgehend lokalisiertes Radikal dar (mit einer kurzen und zwei langen Bindungen), wohingegen A eine allylische Resonanz besitzt (mit einer langen und zwei kurzen Bindungen).

Die Frage, welcher der beiden Zustände der energieärmere ist, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Es liegen zu dem Problem zwei ab-initio-Studien vor:

Günthard et al.⁶³ favorisieren A als die energieärmere Form, während Baird⁶⁴ zum entgegengesetzten Schluß kommt. Auch experimentell ist die Situation kontrovers. Günthardt gelang es, ein Tieftemperatur-ESR-Spektrum des Cyclopropenyl-Radikals aufzunehmen. Im Gegensatz zu den quantenmechanischen Vorhersagen⁶⁵ lassen die ESR-Ergebnisse darauf schließen, daß die fast energiegelichen Radikalformen A und S vibronisch stark gekoppelt sind und sich über eine Energiebarriere von nur 200 cm^{-1} rasch ineinander umwandeln. Aufgrund der Arbeiten anderer Gruppen bestehen jedoch Zweifel, ob das von Günthard diskutierte Spektrum überhaupt dem Cyclopropenyl-Radikal zuzuordnen ist^{66,67}.

Zusätzliche Unsicherheit kommt in die Diskussion für substituierte Cyclopropenyl-Radikale, die aus Kationen mit D_{3h} -Symmetrie erzeugt werden, da hier auch noch der Einfluß der Substituenten auf die relative Lage von A und S berücksichtigt werden muß. Schreiner und Berndt⁶⁸ konnten kürzlich zeigen, daß es sich beim Tris-t.-butyl-cyclo-

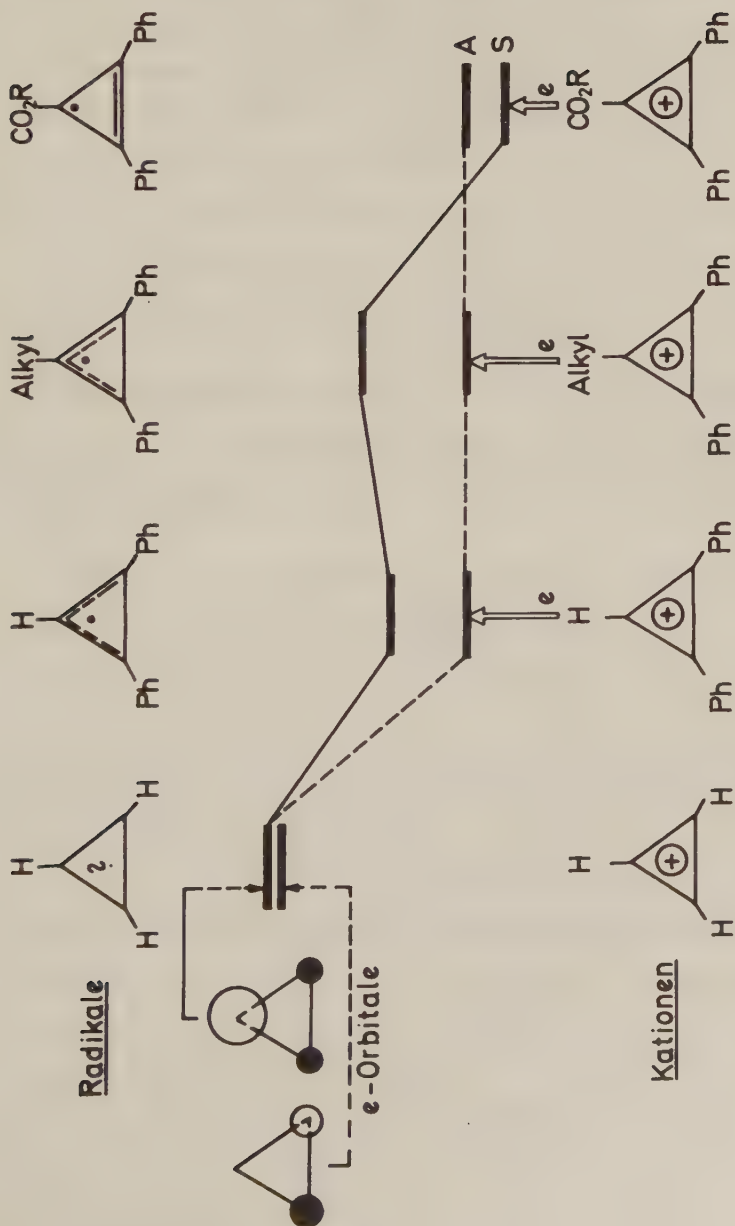
propenyl-Radikal um ein σ -Radikal handelt, dessen identische Formen 105a-c sich rasch ineinander umlagern.



Die Situation wird jedoch überschaubarer, wenn man Radikale mit geringerer Symmetrie als D_{3h} betrachtet. Schema XII zeigt dies am Beispiel der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kupplung der Diphenyl-cyclopropenyl-Kationen.

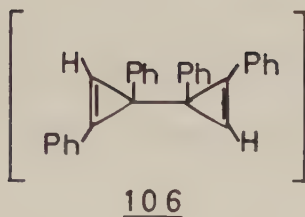
Der Übergang vom Grundkörper zum Diphenylcyclopropenyl-Kation hat für die e-Orbitale die Aufhebung der Degeneration zur Folge. Zwar werden beide leeren Orbitale durch die Wechselwirkung mit den π -Orbitalen der Phenylreste abgesenkt, jedoch wegen der größeren Kopplung das antisymmetrische A deutlich stärker als das symmetrische S. Ersetzt man das Ringproton durch eine Alkylgruppe, so wird die Aufspaltung noch verstärkt, weil aus Symmetriegründen nur S angehoben wird. Aus dem gleichen Grund wird beim Ersatz der Alkylgruppe durch eine Akzeptorgruppe nur das symmetrische Orbital abgesenkt. HMO-Rechnungen⁶⁹ zeigen qualitativ, daß eine Carbomethoxy-Gruppe genügen sollte, um das symmetrische Orbital unter das antisymmetrische absinken zu lassen (siehe Schema XII). Wird das Elektron bei der

Schema XII



reduktiven Kupplung immer in das unterste unbesetzte Orbital eingelagert, so wird ein Alkyl-diphenyl-cyclopropenyl-Radikal im A-Zustand, das Carbomethoxy-diphenyl-cyclopropenyl-Radikal hingegen im S-Zustand vorliegen. Kupplung erfolgt dann an der Stelle höchster Spindichte, d. h. in α -Stellung zum Phenylrest beim A-Zustand und in α -Stellung zur Carbomethoxy-Gruppe im S-Zustand. Die experimentellen Befunde stimmen voll mit dieser Erklärung überein und weisen darauf hin, daß unter den Bedingungen der reduktiven Kupplung eine Umwandlung der beiden Radikalförmern unterbleibt, da die vorhergesagten Bicyclopropenyle isomerenfrei gebildet werden (siehe Kap. II).

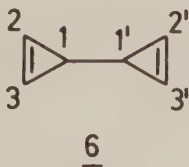
Aufgrund der experimentellen Befunde und dieser Erklärung ergibt sich die Möglichkeit einer relativ übersichtlichen Vorhersage der Chancen, ein bestimmtes Bicyclopropenylsystem durch reduktive Kupplung herzustellen bzw. die Vorhersage des entstehenden Isomeren. Eine Reihe von Fragen bleiben noch ungeklärt, so etwa die Reaktionsweise des unsubstituierten Diphenylcyclopropenylium-Ions 17. Warum das vermutlich primär entstehende Bicyclopropenyl 106 so unbeständig ist, daß es sofort in das Benzol 13 umlagert, ist ungeklärt. Diese Beobachtung entspricht jedoch auch den bei der Photo-Cope-Umlagerung gemachten Erfahrungen (siehe Kap. III).



III. Die Bicyclopropenyl-Cope-Umlagerung

III.1. Allgemeines

Bicyclopropenyl 6 ist ein Diallyl-System mit vier entarteten Umlagerungsmöglichkeiten.



Die neuen Verbindungen entstehen durch die folgenden Verknüpfungen des Ausgangssystems:



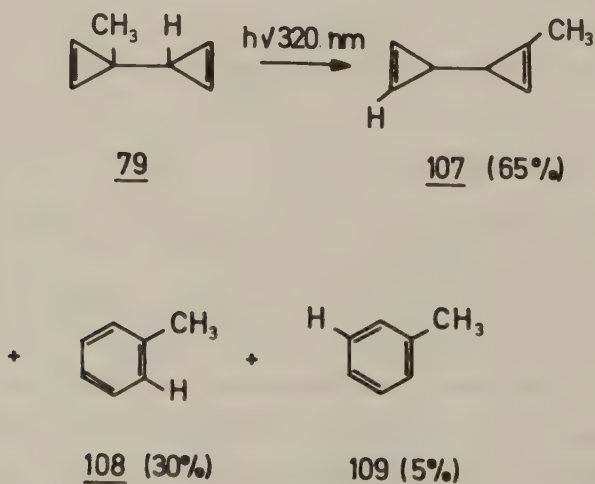
Die Bicyclopropenyl-Cope-Umlagerung wurde zuerst von Balaban im Rahmen einer allgemeinen Graphentheorie von Valenzisomeren der Formel $(CH)_n$ und einer allgemeinen Topologie der Umlagerungen dieser Reihe diskutiert^{12,70}. Für das Tetraphenylbicyclopropenyl schloß Breslow aus mechanistischen und

thermodynamischen Gründen eine Cope-Isomerisierung aus¹⁸. Scott und Jones erwähnen diese Möglichkeit wieder in einem neueren Übersichtsartikel⁵. Eine experimentelle Verwirklichung der Umlagerung war jedoch bisher nicht beobachtet worden.

III.2. Experimentelle Ergebnisse

III.2.1. Photochemische Cope-Umlagerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Verlauf der photochemischen Umlagerung von einigen Bicyclopropenylderivaten untersucht. Beim Bestrahlen des Tetraphenylmethyl-bicyclopropenyls



unbez. Positionen
sind phenylsubst.

79 (in Benzol oder Benzol/Methanol 3/1, Wellenlänge 320 nm, direktes Licht) wurde als Hauptprodukt (65 %) ein neues Bicyclopropenyl 107 erhalten, das durch Cope-Umlagerung aus dem Ausgangssystem entstanden war. Als Nebenprodukte entstanden noch die Benzole 108 und 109.

Die Dimethylverbindung 88 ließ sich in noch höherer Ausbeute in das Cope-Isomere 110 umlagern. Es entstehen nur sehr geringe Mengen des o-Benzols 111 (≤ 5 %).

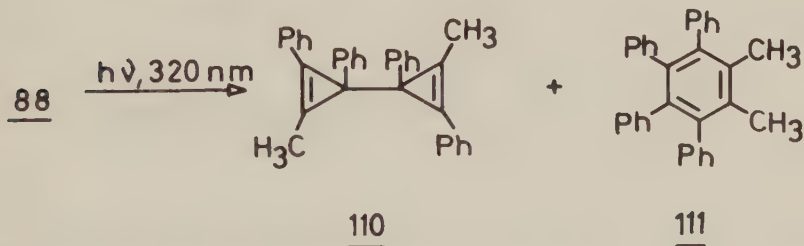


Tabelle 11 zeigt die physikalischen Daten der beiden Cope-Produkte sowie der beiden durch reduktive Kupplung hergestellten Verbindungen 69¹⁸ und 70⁶⁰.

Die Tabelle zeigt deutlich die strukturelle Analogie der Verbindungen. Bei starkem Erhitzen lagern die Bicyclopropenyle zu den entsprechenden Benzolen um. Als weiteren Strukturbeweis können die Massenspektren herangezogen werden. Sie zeigen neben dem Molekülpeak als jeweils intensivstes Fragment die durch Spaltung entstehenden Cyclopropenylkationen. Dadurch wird ein anderes Valenzisomeres als ein Bicyclopropenyl ausgeschlossen. Die IR-Spektren zeigen die charakteristische Cyclopropenschwingung bei etwa 1800 cm^{-1} .

Tabelle 11: Physikalische Daten der Verbindungen 107 und 110 (Zum Vergleich: 69 und 70)

Verb.	Schmp. °C	IR(KBr) cm ⁻¹	PMR(CDCl ₃) δ	UV(CH ₂ Cl ₂) λ _{max} nm(log ε)
<u>107</u>	128 - 130	1845 ^{a)} 1755 ^{a)}	2.42(s, 3H)	269(4.53)
<u>110</u>	173	1845 ^{a)}	2.42(s, 6H)	270(4.37)
<u>69</u> ^{b)}	182	1820 ^{a)}	1.33(t, 6H) 2.80(9, 4H)	271(4.23)
<u>70</u> ^{c)}	152 - 154	1850 ^{a)}	1.01(t, 6H) 1.70(sext, 4H) 2.70(t, 4H)	267(4.23)

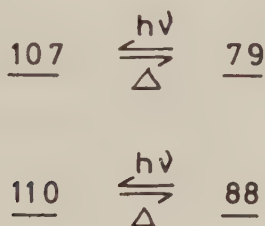
a) C=C Cyclopropen

b) Synthese Lit.¹⁸

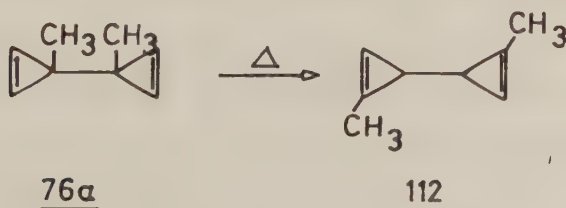
c) Synthese Lit.⁶⁰

III.2.2. Thermische Cope-Umlagerung

Erhitzt man die durch Bestrahlung erhaltenen Isomeren 107 und 110 auf etwa 100 - 150°C in einem inerten Lösungsmittel, so erhält man die Ausgangsverbindungen zurück. Diese Reaktion ist von etwas Aromatisierung begleitet.



Damit ist auch zum ersten Mal ein Beispiel einer thermischen Cope-Umlagerung für das Bicyclopropenyl experimentell verwirklicht worden. Unabhängig wurde auch von Bickelhaupt und Mitarbeitern ein weiteres Beispiel aufgefunden: Die Dimethyl-Verbindung 76a lagert in 112 um²⁶.



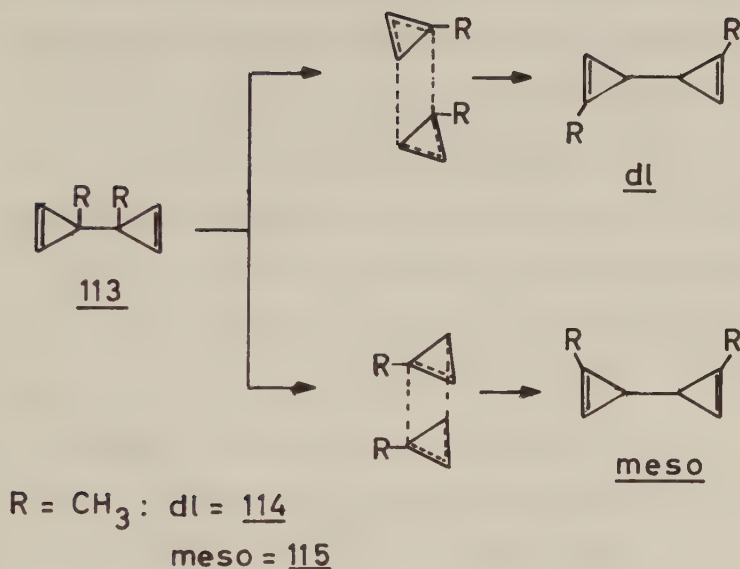
Inzwischen sind noch einige weitere Arbeiten erschienen, die sich vor allem mit dem Mechanismus der Umlagerung befassen^{71,72}.

III.3. Zum Mechanismus der Cope-Umlagerung

III.3.1. Sterischer Ablauf

Für die Cope-Umlagerung gibt es mehrere mögliche Übergangszustände. Die von Goldstein⁷³ für offenkettige Verbindungen vorgeschlagenen "twist"-, "plane"- und "anchor"-Konformationen können für das starre Bicyclopropenyl-System ausgeschlossen werden, so daß die beiden "klassischen" Möglichkeiten "Boot" und "Sessel" bleiben. Aufgrund der besonderen Topologie des Bicyclopropenyl-Systems 113 ergeben sich daraus zwei diastereomere Cope-Produkte: Ein sesselförmiger Übergangszustand führt zur Bildung des dl-Gemisches 114, ein wannenförmiger Übergangszustand führt zur Bildung der meso-Form 115.

Da bei der thermischen Rückumlagerung ausschließlich wieder ein Bicyclopropenyl des Typs 113 entsteht ohne daß ein anderes Isomeres entdeckt werden konnte, läßt sich der Schluß ziehen, daß sowohl thermische als auch photochemische Cope-Umlagerung stereospezifisch verlaufen. Doering⁷⁴ und Goldstein⁷³ konnten zeigen, daß der sesselförmige Übergangszustand im allgemeinen wesentlich günstiger als der bootförmige ist. Deshalb läßt sich dem Cope-Produkt mit hoher Wahrscheinlichkeit die dl-Konfiguration zuordnen. Dies konnte auch von Bergman^{71,72} für das Dimethylbicyclopropenyl 112 gezeigt

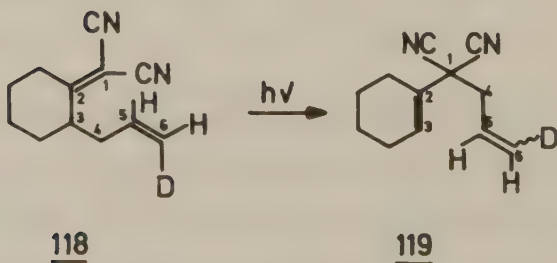
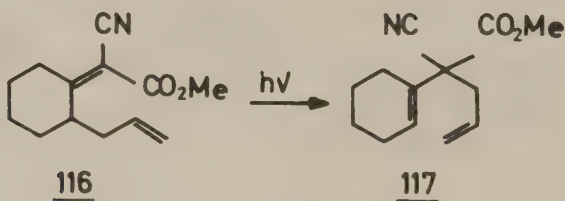


werden. Durch chemische Korrelation konnten die beiden Diastereomeren des Typs 114 und 115 identifiziert werden. Es zeigte sich, daß das Verhältnis dl/meso $(130 \pm 10)/1$ betrug.

III.3.2. Diskussion möglicher Zwischenstufen

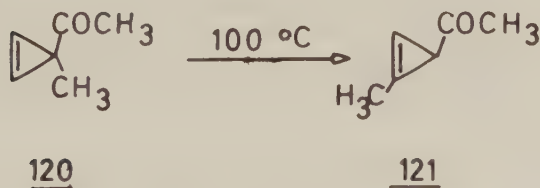
In der Literatur wird die photochemische Cope-Umlagerung nur selten erwähnt. Die 1965 von Cookson et al.⁷⁵ veröffentlichte Umlagerung der Verbindung 116 zu 117, die ursprünglich als Diallyl-Umlagerung formuliert worden war, war in Wirklich-

keit ein 1,3-Allylshift, der im Einklang mit den Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie suprafacial verläuft, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden konnte⁷⁶ (vgl. auch Lit.^{77,78}). Bei der deuterierten Verbindung 118 blieb auch nach der Umlagerung des Deuterium-Atom an das C-Atom 6 gebunden, was klar bewies, daß keine Cope-Umlagerung stattgefunden hatte, da in diesem Fall sich das Deuterium-Atom am C-Atom 4 von 119 hätte befinden müssen.



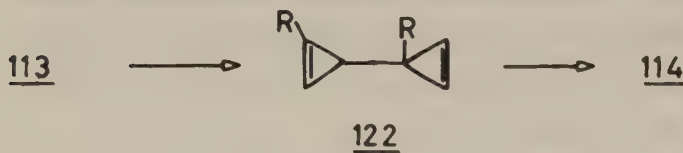
Die Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regeln ist auf sigma-trope Wanderungen in cyclischen Systemen nicht ohne weiteres möglich. Betrachtet man das Cyclopropenyl-Radikal, so sind die zu betrachtenden e-Orbitale wegen der D_{3h} -Symmetrie entartet und dadurch keine Vorhersage möglich. Die in diesem Falle interessierenden Verbindungen haben zwar C_{2v} -Symmetrie, wodurch die Entartung von HOMO und LUMO aufgehoben wird, jedoch ist fraglich, ob der Energieunterschied ausreichend ist, um eine sinnvolle Entscheidung über "verboten" oder "erlaubt" zuzulassen.

Zwar konnte die thermische Umlagerung des 1-Methyl-1-acetylcyclopropens 120 in 121 mit Hilfe der Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie interpretiert werden⁷⁹, jedoch ist ein stufiger Verlauf der Reaktion ebenso möglich⁸⁰.



Aufgrund der wesentlich komplexeren Substitutionsmuster der Bicyclopropenyle und der begrenzten Anwendbarkeit der Woodward-Hoffmann-Regeln für photochemische Reaktionen scheint eine Interpretation der Cope-Umlagerung in diesem Falle wenig erfolgversprechend.

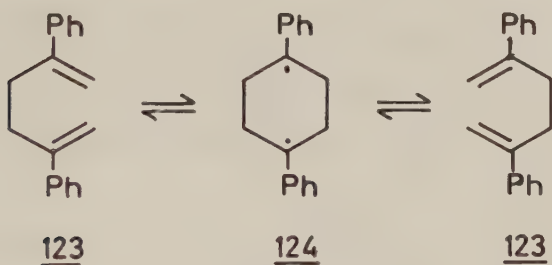
Versucht man andererseits, die Ergebnisse von Cookson bei der Bestrahlung von offenkettigen Verbindungen auf das Bicyclopropenyl zu übertragen, so könnte die Cope-Umlagerung in Wirklichkeit durch eine zweifache 1,3-Verschiebung eines Cyclopropen-Ringes am anderen simuliert werden.



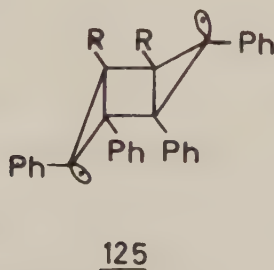
Dabei müßten jedoch Verbindungen des Typs 122 entstehen, die nicht aufgefunden wurden. Außerdem spricht gegen diesen Mechanismus, daß bei der Photolyse bei 320 nm der falsche Cyclopropenring im zweiten Schritt angeregt würde (also derjenige, der bereits im ersten Schritt gewandert ist). Dabei würde nicht 114 entstehen, sondern die Ausgangsverbindung 113 zurückgebildet werden.

Eine andere mechanistische Interpretation ergibt sich aus neueren Erkenntnissen zur Cope-Reaktion. Obwohl sie allgemein als klassisches Beispiel einer orbitalsymmetrie-kontrollierten Reaktion betrachtet wird, sind bei geeigneter Substitution in mehreren Fällen stufige Reaktionsabläufe nachgewiesen worden. Als Zwischenstufen treten dabei Zwitterionen⁸¹ oder Diradikale⁸² auf. Eine diradikalische Zwischenstufe erscheint gerade bei photochemischer Anregung von vorneherein als plau-

sibel. Aber auch für den thermischen Fall konnte gezeigt werden, daß Phenylsubstituenten in 2- und 5-Stellung des Ausgangssystems den diradikalischen Ablauf begünstigen⁸³. So wurde für das Hexadien 123 das Cyclohexylen-Diradikal 124 als Übergangszustand der Automerisierung postuliert und diese These durch kinetische Untersuchungen untermauert⁸⁴.



Ein ähnliches mechanistisches Konzept könnte auch die Bicyclopropenyl-Cope-Umlagerung erklären. Das dabei auftretende Tricyclohexylen-Diradikal 125 würde durch eine Minderung der Spannungsenergie um etwa 25 kcal profitieren.



Durch die Phenylreste werden die Radikalzentren stabilisiert. Der anti-Konformation muß aus den bei der Diskussion des sterischen Ablaufs der Reaktion angegebenen Gründen der Vorzug gegenüber der instabileren syn-Konformation. Durch diesen Mechanismus können auch die als Nebenprodukte auftretenden Benzole der o- und m-Reihe erklärt werden.

Über die Bedeutung der Cope-Umlagerung für die thermische Aromatisierung sind inzwischen einige Untersuchungen veröffentlicht worden^{56,71,72}. Der endgültige Mechanismus ist noch nicht aufgeklärt, jedoch ist der klassische Breslow'sche Prismanmechanismus von wahrscheinlicheren Möglichkeiten verdrängt worden.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der photochemischen Aromatisierung des Bicyclopropenylsystems.

IV. Die photochemische Aromatisierung von Bicyclopropenyl

IV.1. Allgemeines

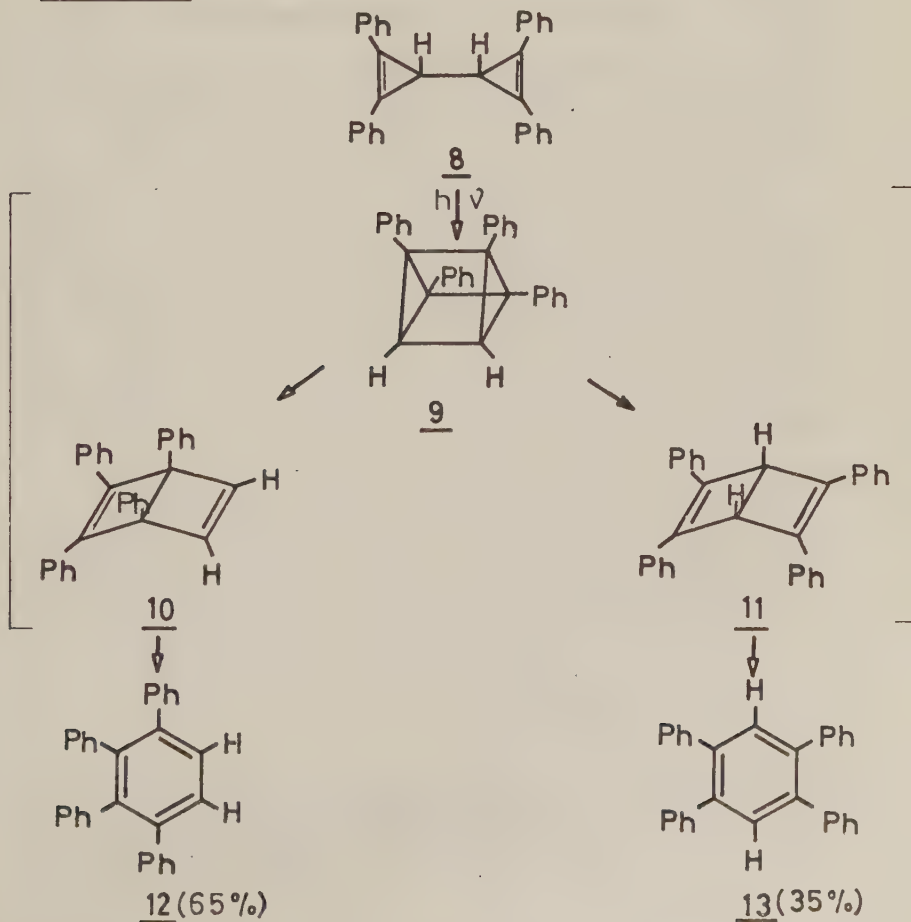
Bereits das zuerst von Breslow hergestellte Hexaphenylbicyclopropenyl wurde thermisch, photochemisch und mit Kaliumamid zum Hexaphenylbenzol isomerisiert⁸. Wegen der Gleichheit der Substituenten war eine Aussage zum Mechanismus nicht möglich (die anfängliche Identifizierung des Hexaphenylbenzols als Hexaphenylprisman wurde widerrufen).

Aus dem 1965 synthetisierten Tetraphenylderivat wurde jedoch der Prismanmechanismus für die Thermolyse und die Photolyse

abgeleitet¹⁸. Schema XIII zeigt den postulierten Reaktionsablauf und die gefundenen Produktverhältnisse.

Nachdem für die silberkatalysierte Umlagerung ganz andere mechanistische Möglichkeiten aufgefunden wurden und auch die thermische Umlagerung nun völlig anders formuliert wird, schien eine Neubearbeitung der Photolyse unter Einbeziehung neuerer Erkenntnisse sinnvoll.

Schema XIII



Das von Breslow als Modellsubstanz ausgewählte 8 ergab jedoch bei der Photolyse unter Aromatisierungsbedingungen (d. h. mit kurzwelligerem Licht (254 nm) als für die Cope-Umlagerung) zu 93 % Polymere. Dies konnte durch eigene Versuche bestätigt werden. Eine sinnvolle Trennung und Aufarbeitung des Produktgemisches gelang nicht. Breslow unterwarf das Gesamtgemisch der Gaschromatographie und leitete daraus das Produktverhältnis ab. Dies erscheint aber in hohem Maße unzuverlässig, da in eigenen Versuchen und auch anderen die Auftrennung eines Gemisches von Tetraphenylbenzolen der m- und p-Reihe nicht gelang, obwohl es sich um Reinsubstanzen handelte. Bei der Vielzahl der Produkte eines nicht identifizierten Gemisches ist eine sichere Trennung noch erheblich erschwert, darüber hinaus werden die Benzole bei der Behandlung im Gaschromatographen irreversibel zerstört. Eine weitere Identifizierung wurde von Breslow durch Dünnschichtchromatographie an Aluminiumoxid versucht. Es wurde ein Infrarotspektrum der Mischung aufgenommen und die Dünnschichtplatte mit Schwefelsäure besprüht, wobei sich zwei verschiedenfarbige Flecke zeigten, die den Benzolen zugeordnet wurden. Eine sichere Identifizierung durch Isolierung der reinen Substanzen konnte offensichtlich nicht erreicht werden. In eigenen Versuchen konnte eine dünn-schichtchromatographische Trennung aller drei Isomeren nicht erzielt werden.

Um all diese Schwierigkeiten zu umgehen, erschien es sinnvoll, für die eigene Untersuchung ein Modellsystem auszu-

wählen, bei dem das resultierende Benzolgemisch in der Mischung eindeutig durch PMR-Spektroskopie qualitativ und quantitativ bestimmt werden konnte.

Am geeignetsten schien das 1-Methylderivat der Breslow'schen Verbindung, das neben der guten Markierung noch den Vorteil bot, daß auch das zugehörige Dewarbenzolderivat durch die silberkatalysierte Umlagerung leicht zugänglich ist.

IV.2. Experimentelle Befunde

Bei den folgenden Versuchen wurden die anfallenden Benzole wenigstens einmal durch fraktionierte Kristallisation getrennt und durch Vergleich mit den unabhängig synthetisierten Derivaten eindeutig identifiziert. Die Bestimmung der Produktverhältnisse erfolgte durch Integration der Signale der Protonen der Methylgruppen mit Hilfe der PMR-Spektroskopie. Durch Kontrollexperimente wurde sichergestellt, daß sich die Benzole unter den Bedingungen der Photolyse nicht ineinander umwandelten. Im Unterschied zur Cope-Umlagerung wurde zur Aromatisierung die härtere Wellenlänge von 254 nm verwendet. Als Lösungsmittel diente Benzol. Orientierende Versuche mit anderen Lösungsmitteln wie Ether, Methanol, Acetonitril und Veränderung der Temperatur (bis zu -196°C) in EPA-Glas brachten keine wesentlichen Änderungen der Produktverhältnisse.

In Tabelle 12 sind die physikalischen Daten der in der Arbeit vorkommenden Tetraphenylbenzole und die Art ihrer Identifizierung dargestellt.

Tabelle 12: Physikalische Daten und Art der Identifizierung
von verschiedenen Tetraphenylbenzolen

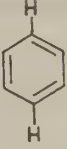
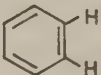
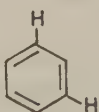
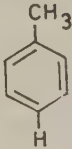
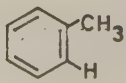
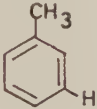
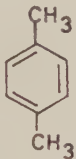
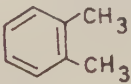
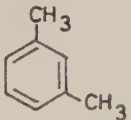
Verb. a)	Schmp. °C	PMR(CDCl ₃) δ	MS m/e	Art der Identifizierung
 <u>13</u>	269-270	7.25(s, 20H) 7.56(s, 2H)	382	Lit. ¹¹⁴
 <u>12</u>	191-192	6.86(s, 10H) 7.10(s, 10H) 7.48(s, 2H)	382	Lit. ¹¹⁴
 <u>126</u>	220	6.94-7.68(m)	382	Lit. ¹¹⁵
 <u>127</u>	269-270	1.95(s, 3H) 7.17(s, 10H) 7.19(s, 10H) 7.37(s, 1H)	396	unabh. Synthese ⁸⁹ analog Lit. ¹¹⁶
 <u>108</u>	185-186	2.21(s, 3H) 6.62-7.38 (m, 21H)	396	Lit. ¹¹⁷

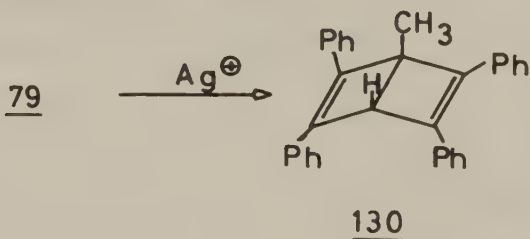
Tabelle 12: Fortsetzung

Verb. a)	Schmp. °C	PMR(CDCl ₃) δ	MS m/e	Art der Identifizierung
 <u>109</u>	225-227	2.04(s, 3H) 6.82-7.84 (m, 21H)	396	Lit. ⁵⁶
 <u>128</u>	357-358	1.80(s, 6H) 7.03(s, 20H)	410	unabhängige Synthese
 <u>111</u>	232-233	2.15(s, 6H) 6.72(s, 10H) 7.04(s, 10H)	410	Lit. ¹¹⁸
 <u>129</u>	250-252	1.82(s, 6H) 6.80-7.13 (m, 20H)	410	b)

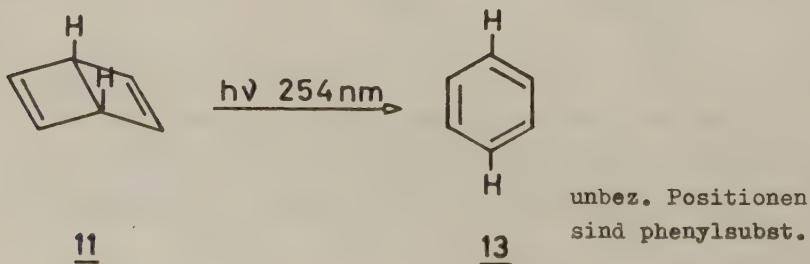
a) unbezeichnete Positionen sind phenylsubstituiert.

b) Identifizierung aufgrund der Ähnlichkeit mit den anderen Benzolen sowie aus der silberkatalysierten Umlagerung⁵⁶.

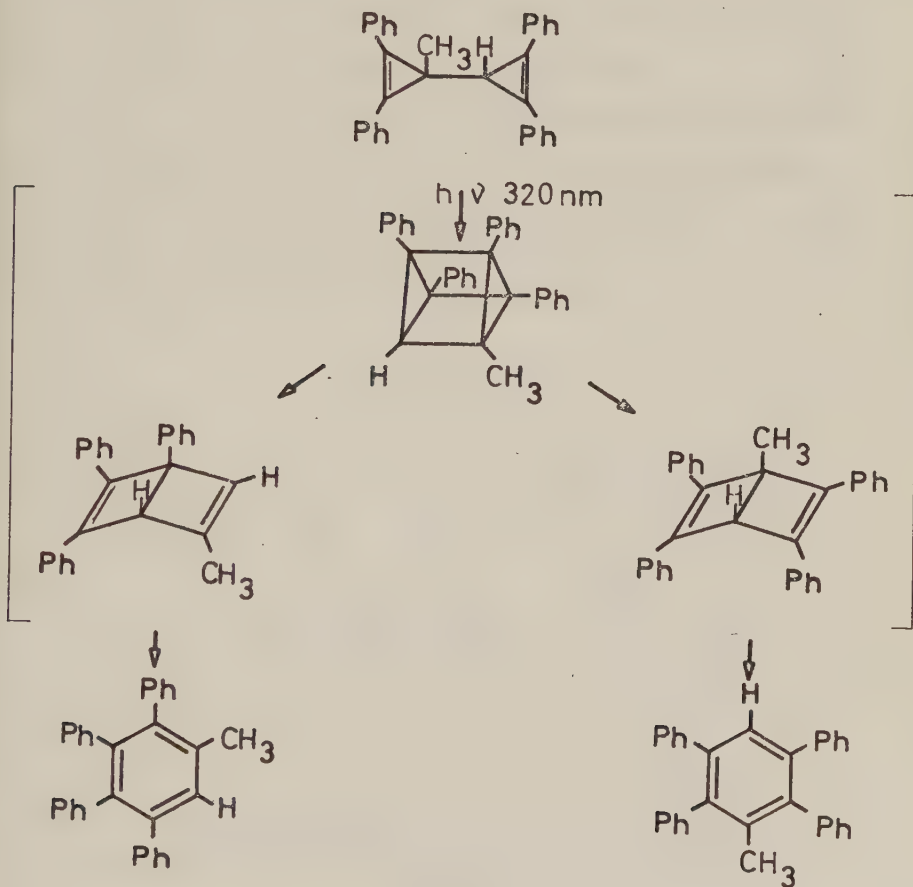
Um den Breslowschen Mechanismus zu überprüfen, bot sich eine unabhängige Synthese der von ihm als Zwischenstufen postulierten Prismane an. Durch die mehrfache Phenylsubstitution war jedoch zu erwarten, daß solche Prismanderivate sofort zu den Benzolen isomerisieren, da eine radikalische Öffnung durch die stabilisierten Benzylradikale sehr erleichtert wird. Jedoch ist bekannt, daß Dewarbenzole bei Bestrahlung Prismane ergeben. Durch die von Weiß et al. gefundene silberkatalysierte Umlagerung von Bicyclopropenylen in Dewarbenzole war das benötigte Dewarbenzolderviat 130 leicht zugänglich⁵⁶.



Zur Kontrolle wurde auch das Tetraphenyldewarbenzol 11 bestrahlt. Erwartungsgemäß entstand durch erlaubte elektrocyclische Ringöffnung isomerenfrei das Benzol 13 der para-Reihe.



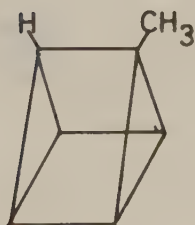
Dies stimmt mit der Reaktionsweise des Dewarbenzols selbst überein, dessen Isomerisierung auch direkt zum Benzol führt.



Die Situation ändert sich jedoch drastisch, wenn das Dewarbenzol am Brückenkopf substituiert ist. Durch die sterische Hinderung ist nun die Einebnung des Systems sehr erschwert,

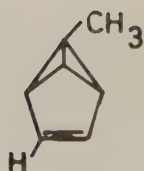
und die electrocyclische Ringöffnung kann der $[2\pi s + 2\pi s]^7$ -Cycloaddition zum Prisman nicht mehr den Rang ablaufen. So gibt Hexamethyl-dewarbenzol in guten Ausbeuten das stabile Hexamethylprisman⁸⁶. Auch das Tetraphenylmethyl-dewarbenzol lagert beim Bestrahlen in ein Gemisch der beiden Benzole 108 und 127 um, deren Bildung durch die Prismanzwischenstufe 131 zwanglos erklärt wird.

Prismane können über eine Dewarbenzol-Zwischenstufe oder über eine Benzvalen-Zwischenstufe zum Benzol öffnen. Durch kinetische Messungen konnte für das Hexamethylprisman gezeigt werden, daß beide Mechanismen etwa zu 50 % wirksam

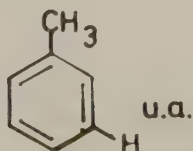


unbez. Positionen
sind phenylsubst.

131



u. a.

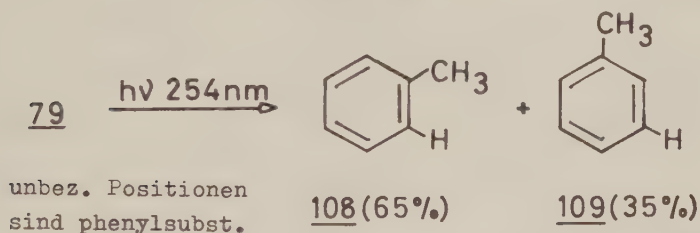


u. a.

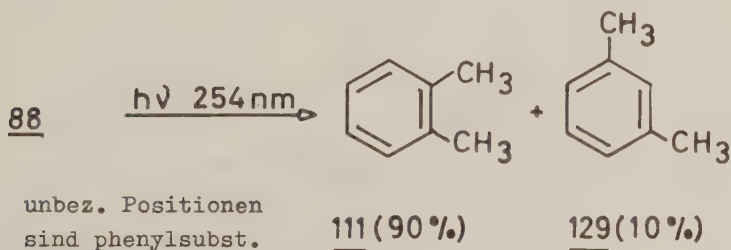
109

werden⁸⁷. Andere Derivate öffnen ausschließlich über den Dewarbenzol-Weg⁸⁸. Dies trifft offensichtlich auch im vorliegenden Fall zu, da die Öffnung über das Benzvalen zu einem Benzol der m-Reihe führen würde, das jedoch nicht beobachtet wurde.

Im Vergleich zu diesem Kontrollexperiment wurde nun auch das Methylbicyclopropenyl 79 unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Es entstand das Gemisch aus dem Benzol 108 der o-Reihe und aus dem m-Benzol 109 im Verhältnis 65/35.

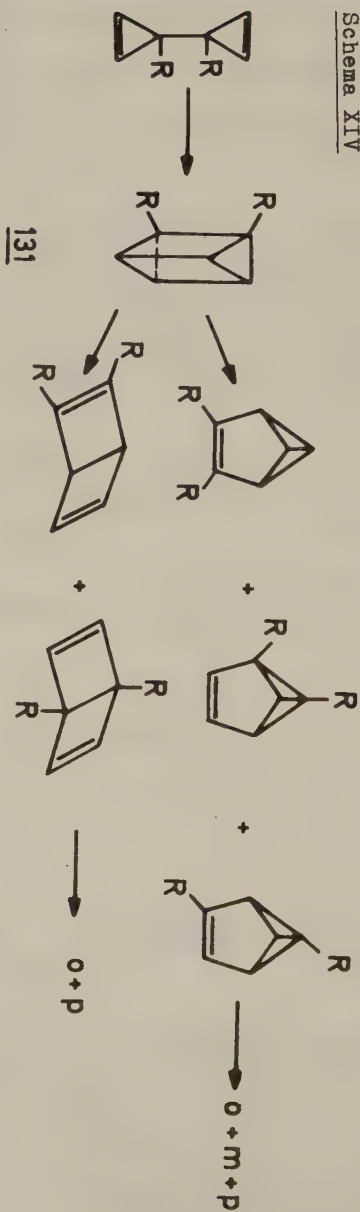


Auch die Photolyse des Dimethylderivats lieferte m- und o-Dimethyl-tetraphenylbenzol und kein para-Isomeres.

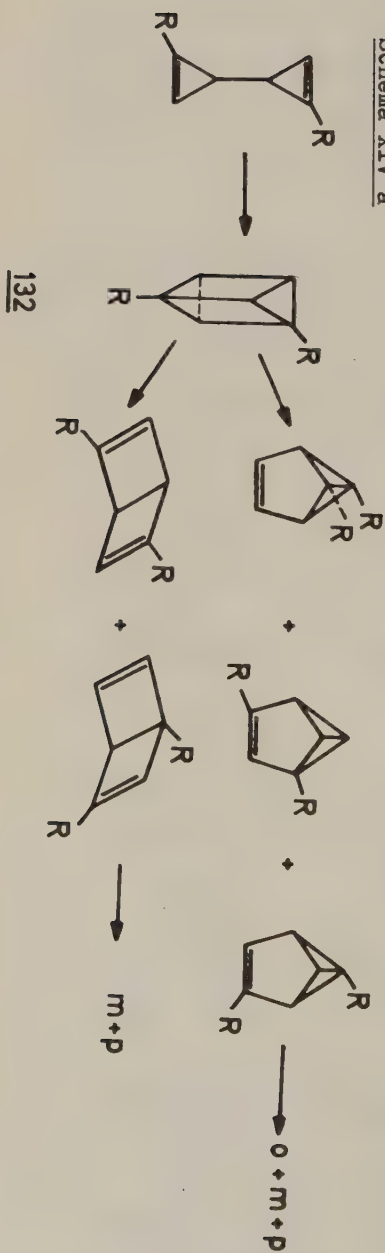


Die folgenden Schemata XIV - XVII zeigen verschiedene denkbare Mechanismen für die Umlagerung Bicyclopropenyl-Benzol unter den Bedingungen der Photolyse.

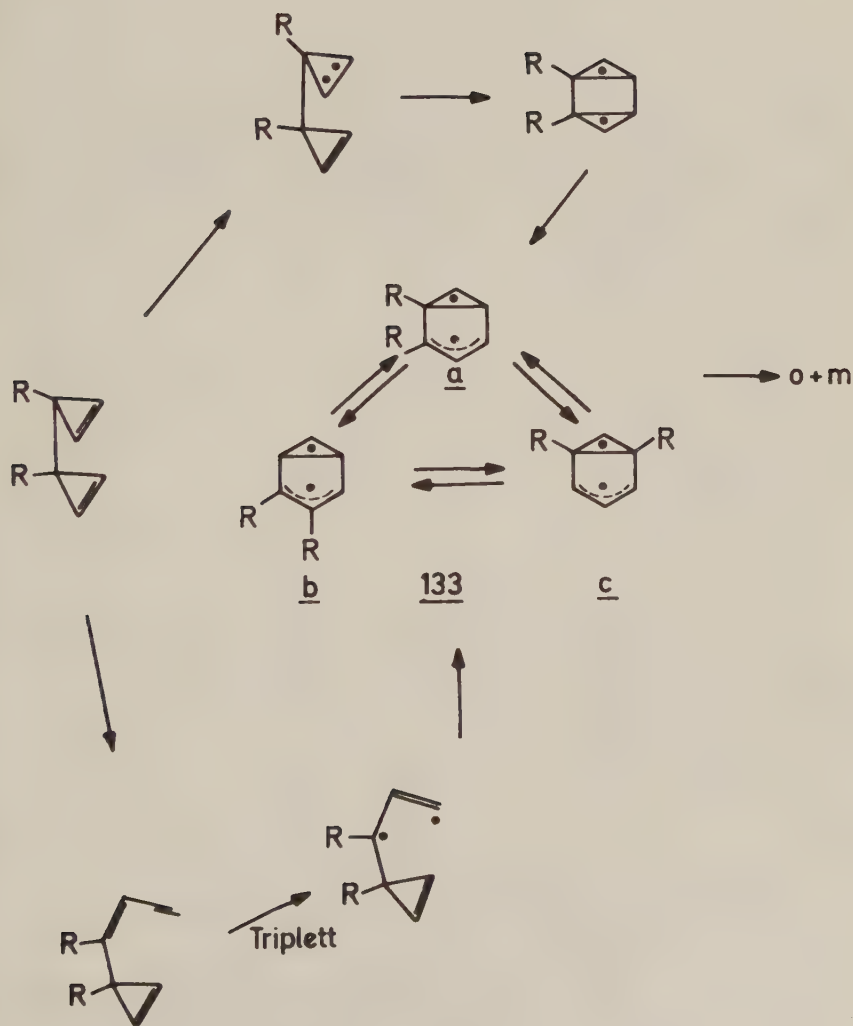
Schema XIV



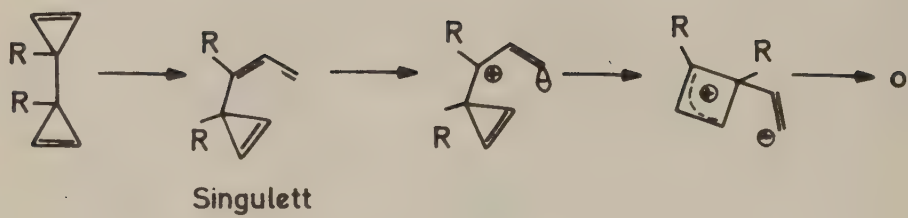
Schema XIV a



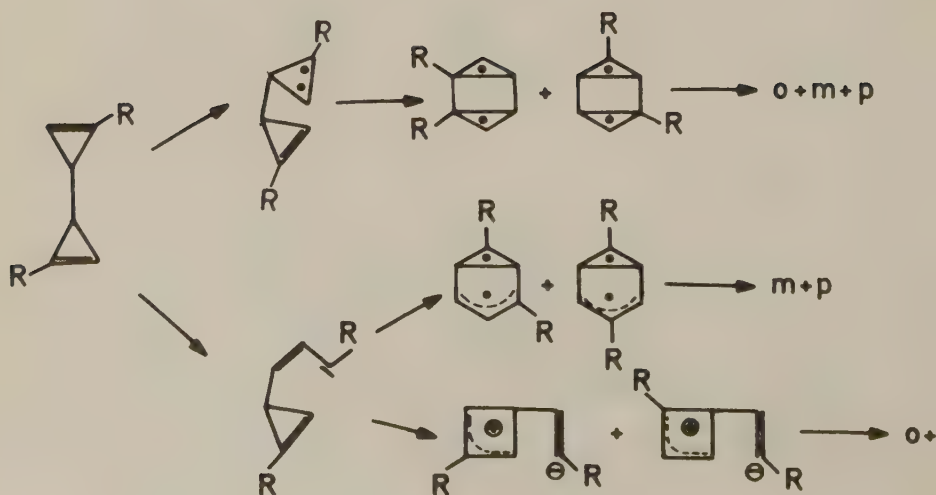
Schema XV



Schema XVI



Schema XVII



IV.3. Diskussion der verschiedenen Reaktionswege

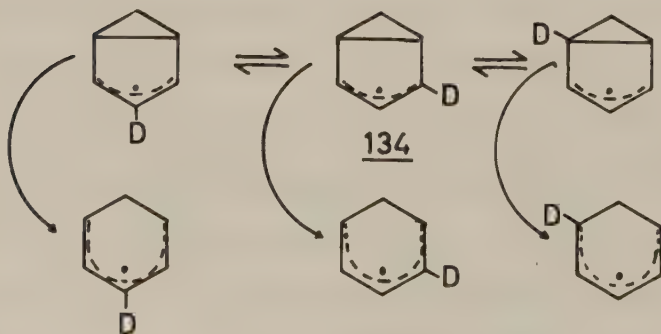
IV.3.1. Der Prismanmechanismus (Schema XIV)

Um die $[2\pi s + 2\pi s]$ -Cycloaddition möglich zu machen, müßte das Bicyclopropenyl in der ungünstigen "cis"-Konformation vorliegen. (Berechnungen ergaben als günstigste Anordnung eine verdrehte "gauche"-Form⁸⁹). Zusätzlich müßten sich die beiden Doppelbindungen auf Bindungsabstand aneinander annähern. Das Zusammentreffen dieser beiden energetisch ungünstigen Zustände erscheint sehr unwahrscheinlich. Bereits diese Tatsache läßt erhebliche Zweifel an diesem Mechanismus aufkommen. Widerlegt wird er jedoch durch die experimentellen Befunde. Das Prisman 131 müßte eine gemeinsame Zwischenstufe der Photolyse des Bicyclopropenyls 79 und des Dewarbenzols 130 sein. 79 liefert jedoch ein Gemisch aus o- und m-Isomeren des Benzols, 130 o- und p-Isomeres. Da beim Dewarbenzol das Prisman als Zwischenstufe zu belegen ist (siehe oben), scheidet es für die Bicyclopropenyl-Umlagerung aus. Auch das nach vorhergegangener Cope-Umlagerung denkbare Prismaderivat 132 ergibt nicht die richtigen Benzolisomeren (Schema XIVa).

IV.3.2. Der Tricyclohexylen-Bicyclohexylen-Mechanismus (Schema XV)

Die Annahme einer Tricyclohexylen-Zwischenstufe brachte bereits eine zufriedenstellende Erklärung der Cope-Umlagerung. Nimmt man als ersten Schritt der Aromatisierung den

gleichen Ablauf an, so kann man die Produktverteilung o/m-Benzol durch die Öffnung eines Ringes zum Bicyclohexadiyl-Radikal 133 (Präfulven) erklären. Das primär gebildete "ortho"-Produkt 133a kann dann durch Karussellisomerisierung zwei weitere Formen ausbilden, von denen 133c das meta-Benzol ergibt. Diese Isomerisierung ist für das Bicyclo[3.1.0.]-hexenyl-Kation gut untersucht. In jüngster Zeit konnte von Sustmann für das Bicyclo[3.1.0.]-Radikal eine schnelle Karussell-Umlagerung nachgewiesen werden⁹⁰. Die Verbindung 134 isomerisiert bei Temperaturen unter -60°C in der angegebenen Weise, bevor sich der Ring öffnet.

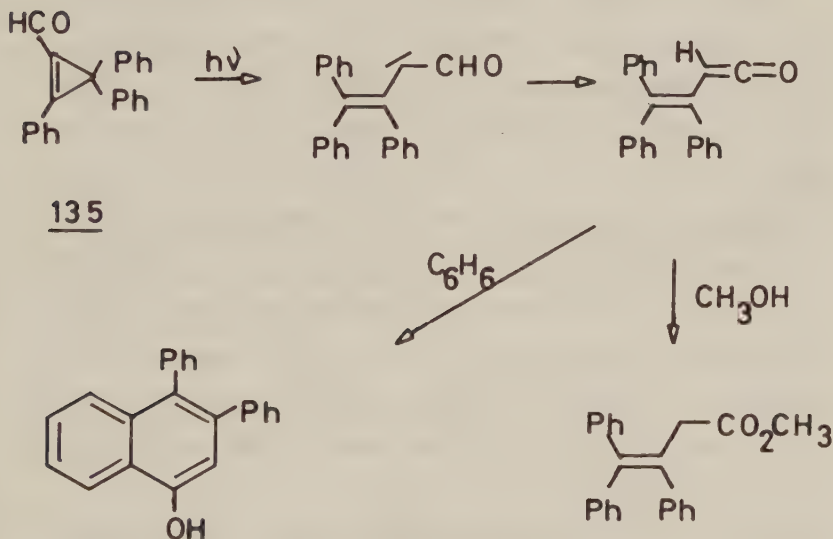


Auf das Bicyclohexadiyl übertragen ergibt ein ähnliches Verhalten die experimentell gefundene Produktverteilung o/m-Benzol im statistischen Verhältnis 2/1. Im Unterschied zur Cope-Umlagerung läuft bei der härteren Wellenlänge von 254 nm die Karussell-Isomerisierung und Öffnung zum Benzol

der Spaltung zum isomeren Bicyclopropenyl den Rang ab, es tritt vollständige Aromatisierung ein.

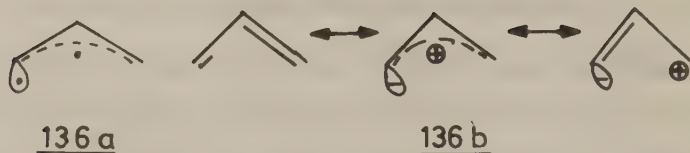
IV.3.3. Der Retrocarben-Mechanismus (Schema XVI)

Bei der Bestrahlung mit 254 nm könnte auch die Öffnung eines Cyclopropen-Rings zum Vinylcarben erfolgen. Eine photolytische Retrocarbenspaltung wurde von Schrader und Hartmann für das Cyclopropen 135 gefunden⁹¹ (siehe auch Lit.⁹²).



Vinylcarben hat einen diradikalischen Triplett-Grundzustand 136a und einen angeregten Singulett-Zustand 136b, die sich

nur durch eine Rotation um 90° um eine C-C-Einfachbindung unterscheiden^{93,94,95}.



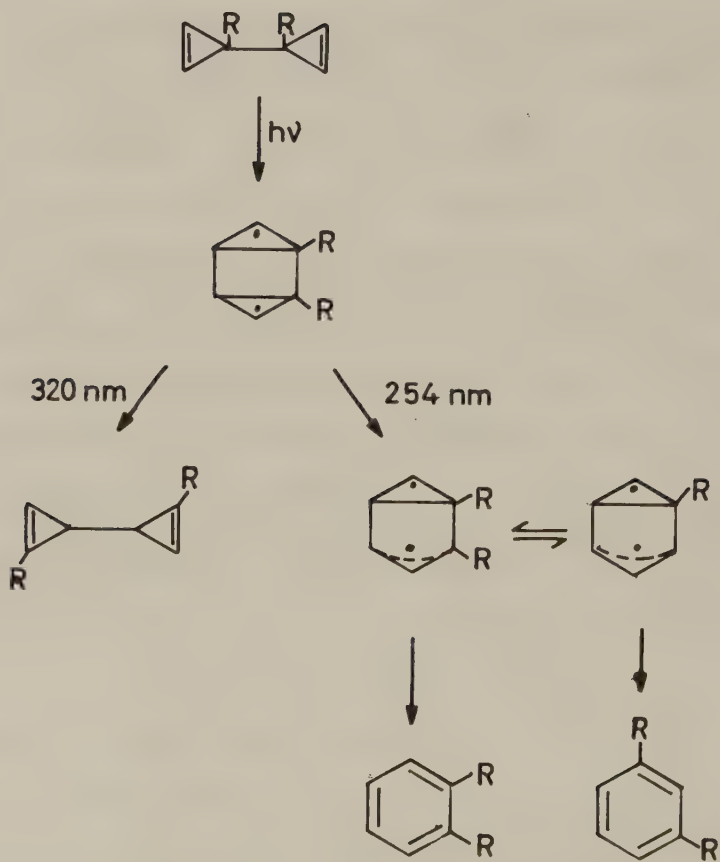
Der Singulett-Zustand ergibt die für die thermische Öffnung des Bicyclopropenyls diskutierte Cyclopropenylcarbinyl-Kation-Ringerweiterung mit nachfolgender Dewarbenzol-Bildung (Schema XVI). Es entstehen Benzole der o- und p-Reihe. Nimmt man die Bildung des Triplett-Zustands an, so kann das Bicyclohexylen-Diradikal direkt durch Öffnung eines Rings entstehen (Schema XV). Die Produktverteilung wäre die gleiche, wie für den Tricyclohexylen-Mechanismus, würde also mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmen. Die Addition des Carbens an die Doppelbindung des zweiten Ringes liefert ein Gemisch aller Benzolisomeren (Schema XVI), kommt also als Mechanismus nicht in Frage.

Schema XVII zeigt einige Möglichkeiten der Isomerisierung nach vorhergehender Cope-Umlagerung zum d,1-Produkt. Die sich daraus ergebenden Produktverteilungen der Benzolisomeren stimmen aber nicht mit den experimentellen Tatsachen überein.

IV.4. Zusammenfassung

Für die Isomerisierung des Methylbicyclopropenyls 79 zum Benzolgemisch 108/109 konnte gezeigt werden, daß das von Breslow postulierte Prisman 131 keine Zwischenstufe bei der photochemischen Umlagerung ist. Aufgrund der Produktverteilung sowie der Stereochemie der Cope-Umlagerung (siehe Kap. III) kann auf eine Tricyclohexylen-Zwischenstufe geschlossen werden, die nach Öffnung eines Rings zum Bicyclohexenyldiradikal 133a und nachfolgender Karussell-Umlagerung in die Benzolisomeren umlagert. Diese Zwischenstufe könnte auch direkt durch Retrocarbenspaltung zum Triplett-Vinylcarben gebildet werden. Da jedoch auch bei der Cope-Umlagerung zum Teil Aromatisierung eintritt, erscheint das Tricyclohexylen als gemeinsame Zwischenstufe wahrscheinlicher. Schema XVIII zeigt die Zusammenfassung der Vorstellungen zur Photochemie des Bicyclopropenylsystems.

Schema XVIII



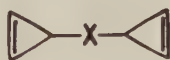
Cope -Umlagerung

Aromatisierung

V. Synthese und Photochemie von heteroatom-verknüpften Dreiringen

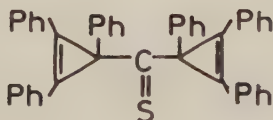
V.1. Allgemeines

Durch Heteroatome verknüpfte Dreiringe des Typs 137 sind bisher wenig beachtete Valenzisomere der Reihe C_6H_6X . Die bekanntesten Vertreter dieser Reihe sind in Tabelle 13 zusammengestellt.



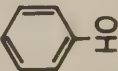
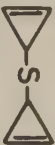
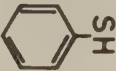
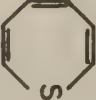
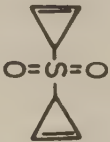
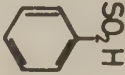
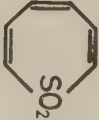
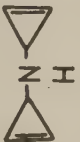
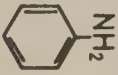
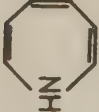
137

Ein ähnliches System wurde von Trost synthetisiert und umgelagert⁹⁸.



138

Tabelle 13

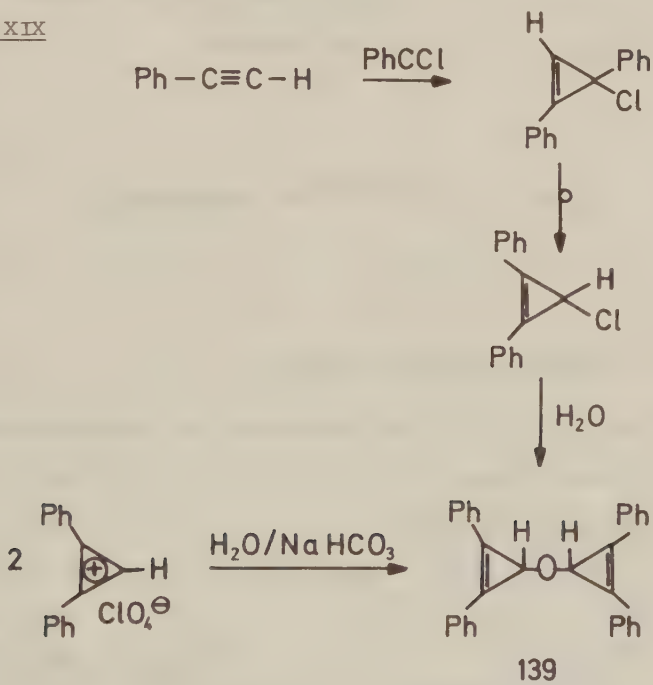
C_6R_6X	Bicyclopropenyl	Benzol	Cycloheptatrien	Quadracyclen
$X = O$				
$X = S$				
$X = SO_2$				
$X = NH$				

V.2. Experimentelle Ergebnisse

V.2.1. Bicyclopropenylether

Die am längsten bekannte Verbindung dieser Reihe ist der Bicyclopropenylether 139. Er wurde von Breslow⁹⁹ aus Phenylacetylen und von Farnum und Burr¹⁰⁰ aus dem Diphenyl-cyclopropenylum-Perchlorat hergestellt (siehe Schema XIX).

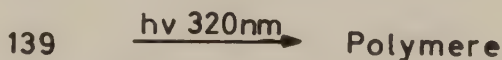
Schema XIX



Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein leicht modifiziertes Verfahren in Analogie zu Farnum angewandt (Einzelheiten siehe exp. Teil).

Die thermische Umlagerung von 139 wurde zuerst von Farnum

und Burr¹⁰⁰ sowie Deem¹⁰¹ und später von Andrae⁵⁶ untersucht, der auch den silberkatalysierten Verlauf der Reaktion aufklärte. Sie führt über verschiedene Zwischenstufen schließlich zum Tetraphenylphenol. Bestrahlt man den Ether (direkt, 320 nm, 10^{-3} mol/l) in verschiedenen Lösungsmitteln (Ether, Benzol, Methanol), so erhält man nur harzartige Produkte. Auch eine Tieftemperaturbestrahlung in Ether bei -40°C bzw. in EPA-Glas (Ether-Pentan-Ethanol) bei -196°C brachte kein anderes Ergebnis.

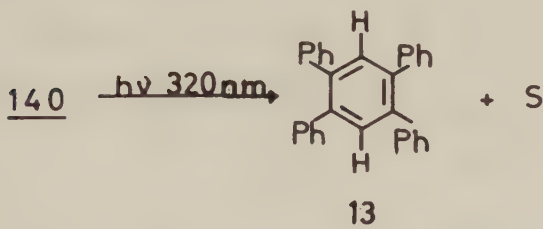


V.2.2. Bicyclopropenyl-Thioether

Der Thioether 140 wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Chloro-diphenyl-cyclopropens 26 in trockenem Ether erhalten³³.

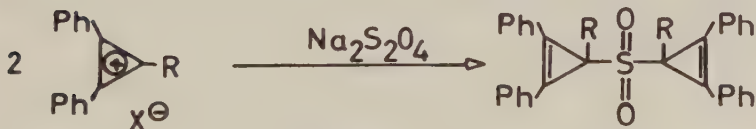


Die Bestrahlung (direkt, 320 nm, 10^{-3} mol/l) in Benzol liefert mit 90 % Ausbeute das Benzol 13 der p-Reihe. Ein anderes Isomeres konnte nicht entdeckt werden.



V.2.3. Bicyclopropenylsulfone¹⁰²

Beim Versuch, Bicyclopropenyle durch reduktive Kupplung zu erhalten, wurden die neuen Bicyclopropenylsulfone 141a und 141b aufgefunden. Als Reduktionsmittel wurde Natriumdithionit in trockenem Acetonitril verwendet.



141 a : R = Ph

141 b : R = H

Die Struktur der Verbindungen ergibt sich aus der Elementaranalyse und den physikalischen Daten (siehe Tabelle 14).

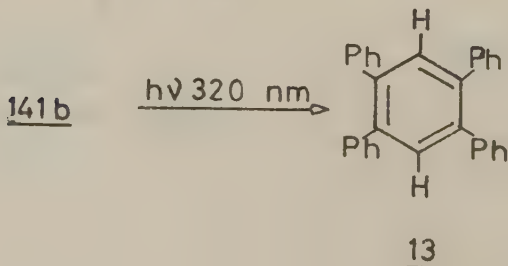
Tabelle 14: Physikalische Daten der Verbindungen 141a und 141b

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	PMR(CHCl ₃) δ
<u>141a</u>	204 (Zers.)	1100 a) 1380 ^{a)} 1820 ^{b)}	
<u>141b</u>	190 (Zers.)	1120 ^{a)} 1300 ^{a)} 1810 ^{b)}	3.67(s, 2H)

a) SO₂

b) C=C Cyclopropen

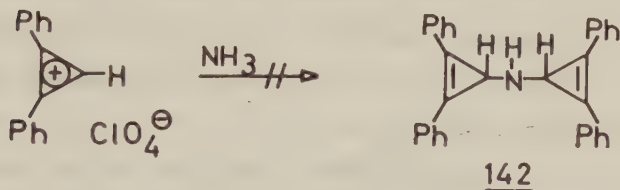
Die Bestrahlung des Hexaphenylsulfons 141a liefert quantitativ Hexaphenylbenzol. Das Tetraphenylsulfon ergibt zu 70 % das Benzol 13 der p-Reihe. Ein anderes Isomeres konnte nicht aufgefunden werden.



Die Thermolyse beider Verbindungen gibt unabhängig von den Bedingungen nur Polymere.



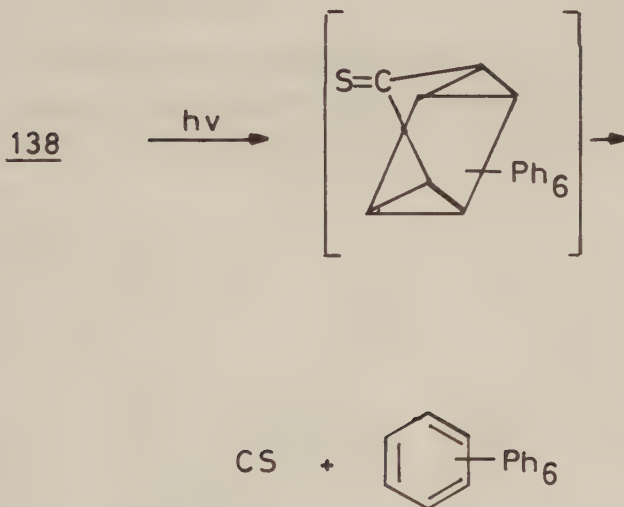
Versuche, das Aza-Analoge 142 zu erhalten scheiterten, da sich nur Ringöffnungsprodukte bilden (siehe auch Lit. ³³).



V.3. Zum Mechanismus der photochemischen Isomerisierung der heteroatomverknüpften Bicyclopropenyle

Eine Möglichkeit für den Umlagerungsmechanismus wäre die Abspaltung der Hetero-Gruppe aus dem Molekül und die Bildung von zwei Cyclopropenyl-Radikalen, die dann zum Bicyclopropenyl abreagieren. Es würde das Tetraphenylbicyclopropenyl 8 entstehen, das unter den Photolysebedingungen weiterreagiert.

Ein ähnlicher Mechanismus wurde von Trost et al. für die Photolyse des Thioketons 138 diskutiert⁹⁸.



Wegen der Hexaphenylsubstitution war jedoch eine Stützung des Mechanismus durch die Produktanalyse nicht möglich. Die Wahrscheinlichkeit der $[2\pi s + 2\pi s]$ Cycloaddition ist in den Fällen der verknüpften Dreiringe wesentlich höher als beim Bicyclopropenyl selbst. Durch die größere Flexibilität des Moleküls ist es wesentlich leichter, die beiden Doppelbindungen einander anzunähern, bis bindende Wechselwirkung eintritt. Auch das verschiedene Verhalten für $X = \text{C}=\text{S}, \text{SO}_2$ und S auf der einen Seite sowie für $X = \text{O}$ auf der anderen Seite ist leicht zu erklären. Die Eliminierung der drei ersten Teilchen ist energetisch begünstigt bzw. im Falle von $\text{C}=\text{S}$ noch möglich, während beim Sauerstoff der

Energiebedarf zu hoch wird. Das Molekül hat dann keine Möglichkeit mehr, sich zu stabilisieren und absorbiert solange Photonen, bis durch Nebenreaktionen Polymerisation eintritt.

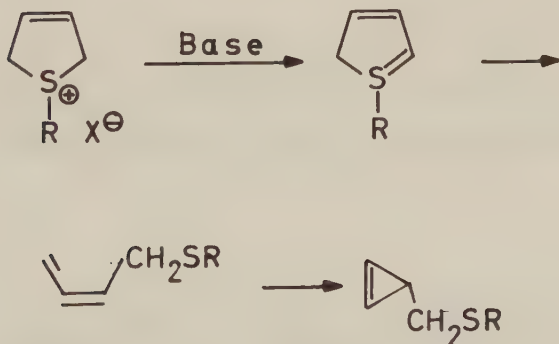
Die ausschließliche Bildung des Benzols der p-Reihe im Falle des Sulfids und des Sulfons läßt diesen Mechanismus als den wahrscheinlichsten erscheinen.

VI. Eine neue Synthese von Thiophen- und Dihydro-
thiopheniumderivaten

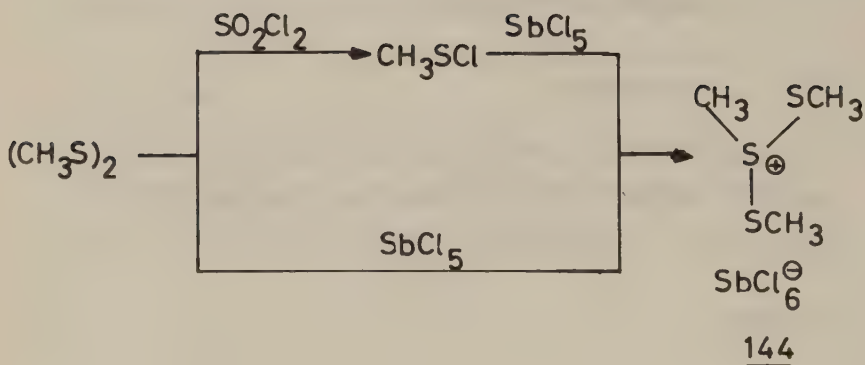
VI.1. Allgemeines

2,5-Dihydrothiophenium-Salze schienen als potentielle Ausgangsverbindungen für Cyclopropene nach dem Reaktionsschema XXI in Frage zu kommen.

Schema XXI



Von Modena et al. wurde unlängst eine Synthese des Sulfonium-Salzes 144 veröffentlicht, das unabhängig auch im eigenen Arbeitskreis aufgefunden worden war^{103,104}.

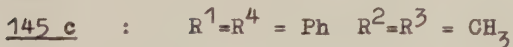
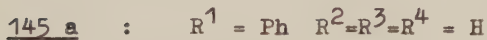


Modena fand, daß dieses Reagens die Thiomethyl-Gruppe kationisch auf Doppel- und Dreifach-Bindungen überträgt und zur Bildung von Thiiranium- bzw. Thiirenium-Salzen führt ^{105,106}.

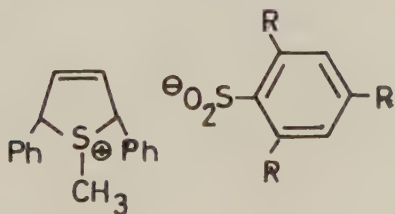


VI.2. Synthese von Dihydrothiophenium-Salzen

Es schien naheliegend, dieses Prinzip auch auf Butadiene zu erweitern. Tatsächlich ergibt die Umsetzung des Kations 144 mit verschiedenen elektronenreichen Butadienen in hohen Ausbeuten die sonst nur schwer zugänglichen S-Methyl-2,5-dihydrothiophenium-Salze 145¹⁰⁷.



Die Struktur der Verbindungen konnte durch Vergleich der physikalischen Daten (s. Tabelle 15) mit der von Helmkamp¹⁰⁸ auf anderem Wege erhaltenen Verbindung 145d gesichert werden.



145 d

Tabelle 15: Physikalische Daten der Verbindungen 145a-c und 148

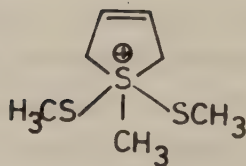
Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₃ CN) λ _{max} nm (log ε)
<u>145a</u>	114 (Zers.)	730 1405 1445	222(3.94) 268(3.99)
<u>145b</u>	106-108	695 740 1405 1445	222(4.17) 268(4.11)
<u>145c</u>	142-143	705 1405 1445	222(4.14) 268(3.96)
<u>148</u>	210-212	705 1405 1445	222(4.13) 268(3.94)

Zum Mechanismus der Addition kann im Moment keine gesicherte Aussage gemacht werden. Helmkamp schloß⁹ aus der Tatsache, daß die isomeren trans,trans-, cis,trans- und cis,cis-1,4-Diphenylbutadiene eine einheitliches Produkt ergeben, daß die Addition nicht stereospezifisch verläuft und primär ein 1,2-Addukt entsteht. Ein solches konnte in diesem Fall nicht nachgewiesen werden. Jedoch verläuft die Addition von Schwefeldichlorid an Butadiene über eine 1,2-Zwischenstufe¹⁰⁹.



Das PMR-Spektrum zeigt für die Ringprotonen zwei Singulets, d. h. die Kopplungskonstante zwischen den vicinalen Wasserstoffatomen ist zu klein, um vom Gerät noch erfaßt zu werden. Dies entspricht den Erwartungen, da der Diederwinkel vermutlich eine Größenordnung von 80° erreicht.

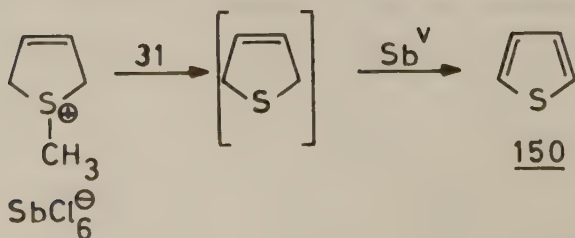
Ob das mittlere Schwefelatom des Reagens oder eines der beiden endständigen Atome übertragen wird, ist ebenfalls unbekannt. Eine interessante Möglichkeit wäre der Verlauf über eine Zwischenstufe 147 mit pentakoordiniertem Schwefel.



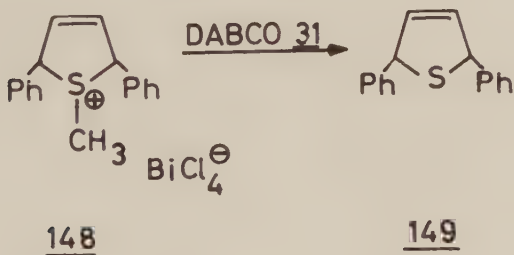
147

VI.3. Umsetzung der Dihydrothiopheniums Salze mit Base:
Thiophene und Dihydrothiophene

Beim Versuch, die Dihydrothiophenium-Salze zu deprotonieren, entstand nicht das nach Schema XXII erwartete -Sulfuran oder dessen Folgeprodukte. Die Umsetzung mit Diazabicyclo-octan führte überraschenderweise zu einer Entalkylierung des Schwefelatoms. Im Falle der Hexachloroantimonate entsteht dabei neben der methylierten Base ein Thiophenderivat. Offensichtlich hat das Hexachloroantimonat ein intermediär gebildetes Dihydrothiophen in situ weiteroxidiert zum Thiophen 150.



Die Struktur der erhaltenen Thiophene 150a-c konnte durch Vergleich mit auf unabhängigem Wege hergestellten Derivaten bestätigt werden^{110,111}. Durch Demethylierung des Tetrachlorobismutates 148 (Synthese analog 145) konnte schließlich die Bildung des Dihydrothiophens 149 bewiesen werden: Da nun das Gegenion nicht oxidierend ist, wurde bei der Umsetzung mit Base 149 nachgewiesen.



Die Struktur von 149 konnte durch das Massenspektrum und die Oxidation zu 145b bewiesen werden.

C

Experimenteller Teil

Allgemeines

Für physikalische Messungen wurden die folgenden Geräte verwendet:

- IR-Spektrometer Modell 125 der Firma Perkin-Elmer
- UV-Spektrometer RPQ 20 und DMR 10 der Firma Zeiss
- Massenspektrometer AEI MS 902 der Firma Associate Electrical Industries
- Kernresonanzspektrometer A60 und EM 360 der Firma Varian Associates.

Die Photolysen wurden im Reaktor 400 mit Hg-Niederdrucklampen der Firma Gräntzel durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel Woelm 0.063-0.2 mm" verwendet.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I) oder nach üblichen Standardvorschriften^{112,113}.

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind unkorrigiert.

Versuchsbeschreibungen

1) 2,3-Diphenylcyclopropencarbonsäure-N-t.butylamid 19

Zu einer Lösung von 1.16 g (4 mmol) des Kations 17 in 20 ml Acetonitril (5 % Wasser) wurden etwa 300 mg Natriumformiat gegeben. Dann tropfte man 322 mg (4 mmol) t.-Butylisonitril in 1 ml Acetonitril zu. Die sich nach Rot verfärbende Lösung wurde noch etwa 1 h gerührt, mit 50 ml Wasser versetzt und mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether abgedampft. Der verbleibende Rückstand wurde aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 0.9 g (77 %) fbl. Kristalle, Schmp. 183°C.

$C_{20}H_{21}NO$	Ber.	C	82.44	H	7.26	N	4.79
(291.40)	Gef.	C	82.11	H	7.34	N	4.68

2) 1,2,3-Triphenylcyclopropencarbonsäure-N-t.butylamid 20

Vorschrift: Analog zu 1)

Ansatz: 139mg (4 mmol) 16

322 mg (4 mmol) t. Butylisonitril

Ausbeute: 740 mg (50 %), fbl. Kristalle, Schmp. 130°C.

$C_{26}H_{25}ON$	Ber.	C	84.89	H	6.86	N	3.81
(367.50)	Gef.	C	85.35	H	6.68	N	4.24

3) 1-(2',3'-diphenylcyclopropenyl)-2,3-diphenylcyclopropencarbonsäure-N-t.butylamid 21

Vorschrift: Analog zu 1). Das Produkt kristallisiert jedoch direkt aus Acetonitril aus.

Ansatz: 1.87 g (4 mmol) 18
322 mg t. Butylisonitril

Ausbeute: 1.2 g (62 %), fbl. Kristalle, Schmp. 155 - 157°C

$C_{35}H_{31}NO$	Ber. C 87.28	H 6.49	N 2.91
481.65	Gef. C 87.56	H 6.28	N 3.08

4) 1-(2',3'-diphenylcyclopropenyl)-2,3-diphenylcyclopropencarbonsäure-N-(2-hydroxy)-ethylamid 22

Vorschrift: Analog zu 1).

Ansatz: 1.87 g (4 mmol) 18
284 mg (4 mmol) 2-Hydroxyethylisonitril

Ausbeute: 1.5 g (81 %), fbl. Kristalle, Schmp. 161 - 163°C

$C_{33}H_{27}NO_2$	Ber. C 84.41	H 5.80	N 2.98
469.60	Gef. C 84.12	H 5.86	N 3.12

5) 1,2-Diphenylcyclopropenyl-carbinyl-t.butylamin 23

582 mg (2mmol) 19 wurden in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dann gab man 85 mg (2.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zu und rührte eine

Stunde. Man ließ auf Raumtemperatur kommen und zersetzte die anorganischen Bestandteile mit eiskalter Ammoniumchloridlösung. Das Produkt wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit Ether extrahiert und in üblicher Weise aufgearbeitet.

Ausbeute: 530 mg (95 %), fbl. Kristalle (aus Acetonitril). Schmp. 171°C .

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$	Ber. C 62.81	H 23.18	N 14.01
277.41	Gef. C 63.02	H 23.22	N 14.31

6) Cyclopropenylium-Salze 28, allgemeine Arbeitsvorschrift

1.13 g (5 mmol) 26 wurden in 30 ml trockenem Ether gelöst und zu einem Überschuß der entsprechenden Grignardverbindung in Ether getropft. Nach einer Stunde wurden sie mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung aufgearbeitet. Die als bräunliche Öle erhaltenen Cyclopropene wurden ohne weitere Reinigung in 30 ml trockenem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1.65 g (5 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 10 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach 5 min wurden 2 ml Essigester zugegeben und dann mit Ether die Salze 28 ausgefällt.

Ausbeute: 60 - 80 %.

7) 1,2-Diphenyl-3-(trideuteromethyl)-cyclopropenylium-tetrafluoroborat 28c

Vorschrift: Analog zu 6).

Ansatz: 1.02 g (6 mmol) Trideuteromethylmagnesium-iodid

Ausbeute: 1.2 g (80 %), fb1. Pulver

$C_{16}H_{13}D_3BF_4$	Ber. C 65.12	H/D 5.47
295.12	Gef. C 64.88	H/D 5.21

8) 1,2-Diphenyl-3-allyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat 28e

Vorschrift: Analog zu 6).

Ansatz: Wegen der hohen Zersetzungsrate des Allylmagnesiumchlorids wurde mit einem 5fachen Überschuß an Magnesium und Allylchlorid gearbeitet.

1.9 g (25 mmol) Allylchlorid

600 mg (25 mmol) Magnesium

Ausbeute: 800 mg (51 %), fb1. Pulver

$C_{18}H_{15}BF_4$	Ber. C 67.96	H 4.75
318.12	Gef. C 67.66	H 4.47

9) 1,2-Diphenyl-3-cyclopropyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat 28f

Vorschrift: Analog zu 6).

Ansatz: 870 mg (6 mmol) Cyclopropylmagnesiumbromid

Ausbeute: 1,2 g (63 %) fbl. Pulver

$C_{18}H_{15}BF_4$ Ber. C 67.96 H 4.75

3.18.12 Gef. C 68.09 H 5.04

10) Deprotonierung der Cyclopropenylium-Salze 28

Die farblose Lösung eines Cyclopropenylium-Salzes 28a-e wurde in der Küvette eines Rapiidspektroskops mit einer äquimolaren Menge Diazabicyclooctan 31 versetzt, worauf sich die Lösung rasch nach orange bis rot verfärbte.

Im Abstand von einer Sekunde wurden dann die UV-Spektren der Lösung aufgenommen und photographiert. Nach kurzer Zeit verschwindet die Rotfärbung wieder und es fallen farblose Polymere aus.

11) Addukt des 1,2-Diphenylcyclopropenylium-perchlorats an 1,4-Diazabicyclooctan 35

Zu einer Lösung von 870 mg (3 mmol) 17 in 20 ml Acetonitril gibt man 340 mg (3 mmol) 31 und fällt nach 5 min mit Ether aus.

Ausbeute: 1.15 g (95 %), fbl. Pulver, Schmp. 245^oC
(Zers.)

$C_{21}H_{23}NO_4Cl$	Ber. C 62.61	H 5.75	N 6.95
402.88	Gef. C 62.84	H 5.55	N 7.08

12) 1,2,3-Triphenyl-cyclopropenylium-trifluormethansulfonat 47a

Zu einer Lösung von 1.76 g (10 mmol) Tetrachlorcyclopropen in 30 ml trockenem Benzol wurden 2.57 g (10 mmol) Silbertrifluormethansulfonat gegeben. Es bildete sich sofort ein Niederschlag von Silberchlorid. Die Mischung wurde bis zum Ende der Chlorwasserstoffentwicklung zum Sieden erhitzt (ca. 3 - 4 Tage). Die Lösung verfärbte sich dunkel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Acetonitril extrahiert. Nach Zugabe von Ether fiel das Produkt aus.

Ausbeute: 3.1 g (75 %), fbl. Kristalle, Schmp. 250°C
(Zers.)

$C_{22}H_{15}F_3O_3S$	Ber. C 63.46	H 3.63
416,41	Gef. C 63.50	H 3.55

13) 1,2,3-Tris-(p-fluorphenyl)-cyclopropenylium-tetrafluoroborat 47b

Vorschrift: Analog zu 12).

Ansatz: 1.76 g (10 mmol) Tetrachlorcyclopropen
2.57 g (10 mmol) Silbertrifluormethansulfonat
30 ml Fluorbenzol

Ausbeute: 3.53 g (75 %), fbl. Kristalle, Schmp. 210°C
(Zers.)

$C_{22}H_{12}F_6O_3S$	Ber. C 56.18	H 2.57
470.40	Gef. C 56.86	H 2.50

14) 2,3-Diphenylcyclopropencarbonsäure 56

89 g Tolan (0.5 Mol) wurden auf 135-140°C erhitzt und im Verlauf von 3 h 90 g (0.8 Mol) Diazoessigester zugetropft. Als Zersetzungskatalysator wurden 5 g aktiviertes Kupferpulver zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 200 ml Ether verdünnt und vom Kupfer abfiltriert. Man zog den Ether wieder ab und erhitzte das zurückgebliebene Öl 2 h in methanolischer Kalilauge (250 g auf 2 l). Dann wurde die Mischung mit Eis gekühlt und mit 2n Salzsäure langsam auf pH 1-2 eingestellt. Es bildete sich ein Niederschlag von einer Mischung aus nicht umgesetzten Tolan und 56. Daraus wurde die Säure mit ca. 500 ml 2n Natronlauge herausgelöst und erneut mit 2n Salzsäure gefällt.

Ausbeute: 85 g (72 % bez. auf Tolan), Schmp. 210°C
(Lit.⁵² 211°C).

15) 2,3-Dibrom-2,3-diphenylcyclopropencarbonsäure 57
(Isomerengemisch)

47 g (0.2 Mol) von 56 wurden in 500 ml Chloroform gelöst und dazu im Verlauf einer halben Stunde 32 g (0.2 Mol) Brom in 300 ml Chloroform getropft. Nach einer weiteren Stunde war die Lösung weitgehend entfärbt und das Lösungs-

mittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Für die Weiterverarbeitung zu 58 war eine Reinigung des Rohprodukts nicht notwendig.

Ausbeute: 79 g (100 %)

16) 2,3-Dibrom-2,3-diphenylcyclopropencarbonsäurechlorid 58
(Isomerengemisch)

79 g (0.2 Mol) 57 (roh) wurden in 300 ml trockenem Benzol gelöst und mit 50 g (ca. 0.4 Mol) Thionylchlorid versetzt. Nach einem Tag wurden die flüchtigen Bestandteile abgezogen und das verbleibende schwarze Öl aus Cyclohexan zweimal umkristallisiert.

Ausbeute: 29 g (35 %), fbl. Kristalle, Schmp. 131 - 132°C

$C_{16}H_{11}OBr_2Cl$	Ber. C 46.36	H 2.68
414.54	Gef. C 46.69	H 2.73

17) 2,3-Dibrom-2,3-diphenylcyclopropencarbonsäuremethylester 59
(Isomerengemisch)

Man löste 20.7 g (50 mmol) 58 in 200 ml absolutem Methanol. Bereits nach kurzer Zeit begann ein farbloser Niederschlag auszufallen. Es wurde über Nacht gerührt und die gebildeten Kristalle abgesaugt. Durch Einengen der Lösung wurden weitere Chargen von 59 gewonnen. Es empfiehlt sich nicht, zum Abfangen der gebildeten Salzsäure eine Hilfsbase zuzusetzen (z. B. Pyridin), da hierbei unerwünschte Neben-

reaktionen beobachtet wurden. Der Zusatz von Natriumhydrogencarbonat schadet nicht, bringt jedoch auch keine Vorteile.

Ausbeute: 13 g (65 %), fbl. Kristalle, Schmp. 151 - 152°C

18) 2,3-Diphenyl-1-methoxycarbonyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat 64

820 mg (2 mmol) 59 wurden in 20 ml trockenem Aceton gelöst und dazu eine Lösung von 247 mg (2.2 mmol) Diazabicyclooctan 31 in 10 ml Aceton gegeben. Sofort bildete sich ein farbloser Niederschlag des Hydrobromids der Base. Es wurde noch etwa 1 h gerührt und dann mit 100 ml 20 %iger Salzsäure versetzt. Dabei wurde das überschüssige 31 protoniert und ging in Lösung. Es fiel ein gelbliches Öl aus, das zweimal mit Ether extrahiert wurde. Die Etherphase wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether abgezogen. Es hinterblieb ein braunes Öl. (eine Mischung von 62/63). Dieses wurde nun in 30 ml trockenem Chloroform aufgenommen und langsam mit 1 ml 54 %iger Tetrafluoroborsäure in Ether versetzt. Die Lösung verfärbte sich grün-schwarz und nach Zugabe von weiterem Ether fiel ein farbloser Niederschlag von 64 aus, der unter Stickstoff abgesaugt und einige Male mit trockenem Ether gewaschen wurde.

Ausbeute: 300 mg (44 %), fbl. Pulver

$C_{17}H_{13}O_2BF_4$	Ber. C 60.75	H 3.90
336.09	Gef. C 59.98	H 4.08
IR:	1735 cm^{-1} ($C=O$)	

19) 2,2'-Dichlor-2,2',3',3'-tetraphenyl-1,1'-bicyclopropyl 74
(Isomerengemisch)

60 g trans-1,4-Diphenylbutadien und 250 g fein gepulvertes Kaliumtertiärbutanolat werden 5 h unter Rühren in 1 l trock-
nem Cyclohexan zur Homogenisierung der Mischung gekocht.
Anschließend werden 240 g (192 ml) Benzalchlorid inner-
halb von 45 min. zugetropft. Danach gibt man weitere 50 g
Kaliumtertiärbutanolat zu und hält die Reaktionsmischung
16 h am Sieden.

Man läßt abkühlen und gießt in 2 l Wasser/Eisessig 3/1.
Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase
zweimal mit je 250 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinig-
ten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat ge-
trocknet und die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum
abgezogen. Das zurückbleibende dunkelrote Öl wird mit
200 ml Ether verdünnt und über Nacht in den Kühlschrank
gestellt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit
Ether gewaschen, bis ein locheres, hellgelbes Pulver zurück-
bleibt.

Ausbeute: 25 - 35 g.

Mutterlauge und Waschether werden dann auf 200 ml einge-
engt und im Kühlschrank aufbewahrt. Im Verlauf einiger

Wochen kristallisiert nochmals eine größere Menge der gewünschten Verbindung aus.

Gesamtausbeute: 50 - 60 g.

Die Ausbeuten der Reaktion sind sehr stark von der Qualität des eingesetzten Kaliumtertiärbutanolats abhängig.

Mit verschiedenen käuflichen Produkten erhält man nur Teer oder minimale Mengen. Deshalb wurde das Kaliumtertiärbutanolat selbst hergestellt.

20) Kaliumtertiärbutanolat

In 4 l t-Butanol löst man unter Rückfluß 12 g Natrium und destilliert dann in einen 4 l-Flanschkolben mit Vierhalsaufsatz, der mit Rührer, Rückflußkühler (Metalleinsatz!) und Stickstoffeinleitungsrohr versehen ist. Man hält das t-Butanol flüssig und gibt zunächst kleine Stückchen krustenfreies Kalium zu. Nach dem Abklingen der anfangs manchmal heftigen Reaktion kann man 10 g-Stücke zugeben. Man erhöht nun die Badtemperatur auf 90°C und fügt insgesamt etwa 600 - 800 g Kalium zu, bis das Gemisch eine breiartige Konsistenz hat. Das überschüssige t-Butanol muß nun abdestilliert werden. Dabei wurden mit Glaskolben schlechte Erfahrungen gemacht. Das Kaliumtertiärbutanolat bildet nämlich einen so harten Klumpen, daß er mit dem Hammer zertrümmert werden muß. Oft springt der Kolben bereits beim Einengen. Deshalb wird der Reaktionsbrei in einen Zylinder aus V4A-Stahl gegossen. Dann wird der Zylinder mit einer Teflondichtung versehen und der Stahl-

deckel vakuumdicht aufgeschraubt. In der Mitte des Deckels befindet sich eine Olive, an der ein Vakuumschlauch angeschlossen werden kann. Nun wird zunächst im Wasserstrahlvakuum die Hauptmenge des überschüssigen t-Butanols abdestilliert und dann an der Ölpumpe getrocknet. Das Stahlgefäß wird dabei auf 90°C erhitzt. Um Zersetzung zu vermeiden, darf diese Temperatur auf keinen Fall überschritten werden. Auf diese Weise können ohne Risiko ca. 15 Mol (1.7 kg) Kaliumtertiärbutanolat in einem Arbeitsgang hergestellt werden. Die Qualität ist besser als die des käuflichen.

21) 2,2',3,3'-Tetraphenyl-1,1'-bicyclopropenyl 8

30 g des unter 19) beschriebenen Stereoisomerengemisches von 74 wurden in 500 ml trockenem Dimethylsulfoxid suspendiert. Unter Rühren wurde innerhalb von 1 h eine Suspension von 50 g Kaliumtertiärbutanolat in trockenem Dimethylsulfoxid zugetropft. Die dunkle Mischung wurde weitere 2 h gerührt und anschließend in 3 l Wasser (angesäuert mit 100 ml 2n Salzsäure) gegossen, wobei das Produkt ausfiel. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril erhielt man farblose Kristalle des reinen Bicyclopropenyls. Ausbeute: 21 g (85 %), Schmp. 164 - 165°C.

22) 2,3-Diphenyl-1-(2',3'-diphenylcyclopropen-1-yl)-cyclopropenyl-ium-tetrafluoroborat 18

Zu einer Lösung von 10 g (21.3 mmol) 8 in 150 ml trockenem Benzol gibt man unter Rühren eine Lösung von 7 g (21.3 mmol) Triphenylmethyltetrafluoroborat in 35 ml trockenem Acetonitril. Nach 5 min. werden zuerst 2 ml Essigester und dann Ether bis zur einsetzenden Trübung zugegeben. Nachdem die Kristallisation eingesetzt hat, wird durch Zugabe von weiterem Ether das Kation 18 vollständig ausgefällt.

Ausbeute: 12 g (98 %).

23) 1-(Trideuteromethyl)-2,2',3,3'-tetraphenylbicyclopropenyl 81

825 mg (3 mmol) des Isomerengemisches 77/78 wurden in 20 ml trockenem Ether gelöst und zu einer Lösung von 1.02 g (6 mmol) Trideuteromethylmagnesiumiodid in 20 ml Ether getropft. Es wurde noch 1 h gerührt und dann mit Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet. Es blieb nach Abziehen des Ethers ein braunes Öl zurück, das nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig Acetonitril 81 frei der iso-Verbindung liefert.

Ausbeute: 300 mg (38 %), fbl. Kristalle, Schmp. 127°C.

$C_{31}H_{21}D_3$ Ber. C 93.19 H/D 6.81

399.57 Gef. C 93.00 H/D 7.10

24) 2,2',3,3',3'-Pentaphenylbicyclopropenyl 82

Vorschrift: Analog 23); es entsteht jedoch nur ein Isomeres, dem aufgrund der PMR-Daten die Struktur 82 zugeordnet wurde.

Ansatz: 825 mg (3 mmol) 77/78
1.1 g (6 mmol) Phenylmagnesiumbromid

Ausbeute: 1.25 g (91 %), fbl. Kristalle, Schmp. 117°C

$C_{36}H_{26}$ Ber. C 94.28 H 5.72

458.61 Gef. C 94.38 H 5.85

25) 1-Cyclopropyl-2,2',3,3'-tetraphenylbicyclopropenyl 83

Vorschrift: Analog 23), es wird nach PMR-Abschätzung nur 40 % des gewünschten Isomeren gebildet und 60 % der iso-Verbindung.

Ansatz: 825 mg (3 mmol) 77/78
870 mg (6 mmol) Cyclopropylmagnesiumbromid

Ausbeute: 410 mg (32 %), fbl. Kristalle, Schmp. 110°C
(aus Chloroform)

$C_{33}H_{26}$ Ber. C 93.80 H 6.21

422.53 Gef. C 93.60 H 6.48

26) 2,3-Diphenyl-1-(2',3'-diphenyl-1-methyl-cyclopropenyl)-cyclopropenylium-tetrafluoroborat 84

1.2 g (3 mmol) 79 wurden in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dann wurden 990 mg (3 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat zugegeben. Es bildete sich eine klare gelbe Lösung. Nach Zugabe von ca. 50 ml kaltem, trockenem Ether bildete sich ein farbloser Niederschlag von 84. Die Verbindung ist sehr temperaturempfindlich und wurde deshalb in einer Tieftemperaturfritte bei -78°C unter Stickstoff abfiltriert. Jede Berührung mit nicht abgekühlten Teilen ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst sofort Zersetzung zu der im allg. Teil beschriebenen violetten Verbindung unbekannter Struktur stattfindet. In der Fritte wurde zweimal mit Ether nachgewaschen und dann in kaltem Methylenchlorid aufgelöst, das in einem Schlenkrohr bei -196°C ausgefroren wurde. Diese Lösung wurde bei Versuch 27) eingesetzt.

27) 1-Methoxy-1'-methyl-2,2',3,3'-tetraphenylbicyclopropenyl 86
und 3'-Methoxy-1-methyl-2,2',3,3'-tetraphenyl-bicyclopropenyl 87

Die unter 26) beschriebene Lösung von 84 in Methylenchlorid wurde zu einer Lösung von 0.5 g Natriummethylat in Methanol bei -78°C gegeben und stehengelassen, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte. Dann wurde

mit Wasser versetzt und die Methylenchloridphase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Diese Mischung der beiden Isomeren 86 und 87 ließ sich nur sehr schwer aus Acetonitril/Methanol trennen. Es wurde für die weitere Umsetzung immer das rohe Gemisch eingesetzt.

28) 1,1'-Dimethyl-2,2',3,3'-tetraphenylbicyclopropenyl 88

1.29 g (3 mmol) des Rohproduktes 86/87 wurde in 30 ml trockenem Ether gelöst und zu einer Lösung von 1 g (6 mmol) Methylmagnesiumiodid in 30 ml Ether getropft. Dann wurde noch 2 h gerührt und mit Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet. Es blieb nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein braunes Öl, das nach dem PMR-Spektrum eine Mischung aus 87 und 88 im Verhältnis 4/6 enthielt. Daraus konnte durch Umkristallisieren aus Acetonitril das reine 88 gewonnen werden.

Ausbeute: 600 mg (49 %), fbl. Kristalle, Schmp. 170°C

$C_{32}H_{26}$ Ber. C 93.26 H 6.38

410.57 Gef. C 93.45 H 6.06

29) Essigsäure (2,2',3,3'-tetraphenylbicyclopropenyl-1)-ester
94a

1.4 g (3 mmol) 18 wurden in 30 ml trockenem Benzol suspendiert und dann einige Tropfen wasserfreie Essigsäure sowie 642 mg (3 mmol) 92 in 10 ml Benzol zugegeben.

Sofort bildete sich ein farbloser feiner Niederschlag des Salzes der Base 92. Nach 5 min wurde abgesaugt und das Produkt aus dem Filtrat isoliert.

Ausbeute: 1.2 g (90 %), fbl. hydrolyseempfindliche Kristalle, Schmp. 110°C (Zers.) (aus Acetonitril)

$C_{32}H_{24}O_2$	Ber. C 87.25	H 5.49
440.55	Gef. C 86.73	H 5.20

30) 3,3-Dimethylbuttersäure-(2,2',3,3'-tetraphenylbicyclopropenyl-1)-ester 94b

Vorschrift: Analog 29)

Ansatz: 1.4 g (3 mmol) 18
336 mg (3 mmol) 3,3-Dimethylbuttersäure
642 mg (3 mmol) 92

Ausbeute: 1.1 g (74 %), fbl. Kristalle, Schmp. 102 - 104°C (aus Ether/n-Hexan)

$C_{36}H_{32}O_2$	Ber. C 87.06	H 6.50
496.66	Gef. C 87.24	H 6.31

31) Methyl-(2,2',3,3'-tetraphenylbicyclopropenyl-1)-sulfon 94c

Vorschrift: Analog 29)

Ansatz: 1.4 g (3 mmol) 18
240 mg (3 mmol) Methylsulfinsäure
642 mg (3 mmol) 92

Ausbeute: 1.3 g (94 %), fbl. Nadeln, Schmp. 195°C
(aus Acetonitril)

$C_{31}H_{24}O_2S$	Ber. C 80.84	H 5.25	S 6.96
460.60	Gef. C 81.05	H 5.43	S 7.11

32) Thioessigsäure-(2,2',3,3'-tetraphenylbicyclopropenyl-1)-
ester

Vorschrift: Analog 29)

Ansatz: 1.4 g (3 mmol) 18
228 mg (3 mmol) Thioessigsäure
642 mg (3 mmol) 92

Ausbeute: 1.1 g (80 %), gelbl. Schuppen, Schmp. 163 -
164°C (aus Acetonitril)

$C_{32}H_{24}OS$	Ber. C 84.18	H 5.30	S 7.02
456.61	Gef. C 83.90	H 5.05	S 7.28

33) 1,1',2,2',3,3' Hexakis-(p-fluorphenyl)-bicyclopropenyl 96

940 mg (2 mmol) 47b wurden mit 0.5 g Zinkstaub in 30 ml Benzol suspendiert und zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Dann wurden die anorganischen Bestandteile abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 600 mg (93 %), fbl. Kristalle, Schmp. 221°C.

$C_{42}H_{24}F_6$	Ber. C 78.50	H 3.76
642.66	Gef. C 78.20	H 4.00

34) Hexa-(p-fluorphenyl)-benzol 97

321 mg (0.5 mmol) 96 wurden 2 h auf 230°C erhitzt. Nach dem Erstarren der Schmelze wurde aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 300 mg (93 %), fbl. Kristalle, Schmp. 300°C

$C_{42}H_{24}F_6$ Ber. C 78.50 H 3.76

642.66 Gef. C 78.47 H 3.81

35) 2,2',3,3'-Tetraphenylbicycloprooenyl-1,1'-dicarbonsäure-dimethylester 98

336 mg 64 wurden mit 0.5g Zinkstaub in 50 ml trockenem Methylenchlorid suspendiert und über Nacht gerührt. Dann wurden die anorganischen Bestandteile abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Methanol/Acetonitril 1/1 umkristallisiert.

Ausbeute: 180 mg (70 %), fbl. Kristalle, Schmp. 228°C

$C_{34}H_{26}O_4$ Ber. C 81.91 H 5.24

498.55 Gef. C 81.78 H 5.19

36) 1,1'-Bis-(hydroxymethyl)-2,2',3,3'-tetraphenylbicyclopropenyl 101

125 mg (0.25 mmol) 98 wurden in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und dann bei -78°C eine Spatelspitze Lithiumaluminiumhydrid zugegeben. Es wurde noch eine Stunde gerührt und dann mit Ammoniumchloridlösung auf-

gearbeitet. 101 wurde mit Ether extrahiert und aus Methanol oder Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 80 mg (72 %), fbl. Kristalle, Schmp. 180°C.

$C_{32}H_{26}O_2$ Ber. C 86,81 H 5,96

442,77 Gef. C 86,67 H 5,90

37) Photolyse von 79 (Cope-Umlagerung):

3-Methyl-1,1',2,2'-tetraphenylbicyclopropenyl 107

396 mg (1 mmol) 79 wurden in 300 ml Benzol gelöst und 5 h bei Raumtemperatur bestrahlt (320 nm, direkt). Dann wurde das Benzol so abgezogen, daß eine Temperatur von 25°C nicht überschritten wurde. Es entstand ein Gemisch aus 65 % 107, 30 % 108 und 5 % 109 (Abschätzung der Produktverhältnisse aus dem PMR-Spektrum). Durch sehr langsames Kristallisieren aus Ether bei -10°C konnten die drei Isomeren getrennt werden.

107: fbl. Kristalle, Schmp. 128 - 130°C.

38) Thermolyse von 107

Erhitzt man das nach 37) erhaltene 107 vorsichtig in Benzol (Halbwertszeit ca. 30 min bei 80°C), so erhält man wieder das Produkt 79 zurück. Daneben entstehen noch geringe Mengen 108 (10 %) und 109 (= 5 %).

39) Photolyse von 88 (Cope-Umlagerung):

3,3'-Dimethyl-1,1',2,2'-tetraphenylbicyclopropenyl 110

Vorschrift: Analog 37); es entstand zu 95 % 110 und zu 5 % 111, durch Umkristallisieren aus Acetonitril wurde 110 rein erhalten.

110: fbl. Kristalle, Schmp. 173°C.

40) Thermolyse von 110

Das nach 39) erhaltene 110 ergab beim Erhitzen in gereinigtem o-Dichlorbenzol wieder 88. (Halbwertszeit ca. 15 min bei 150°C). Zu 50 % entstand daneben das Benzol 111.

41) Photolyse von 11 (Aromatisierung)

382 mg (1 mmol) 11 wurden in 180 ml Benzol gelöst und 5 h bei Raumtemperatur bestrahlt (254 nm, direkt). Es entstand ausschließlich das Benzol 13.

42) Photolyse von 130 (Aromatisierung)

396 mg (1 mmol) 130 wurde in 180 ml Benzol gelöst und 5 h bei Raumtemperatur bestrahlt (254 nm, direkt). Es entstanden die Benzole 108 und 127 im Verhältnis 1/1.

43) Photolyse von 79 (Aromatisierung)

396 mg 79 wurden analog zu 41) bestrahlt. Es entstanden die Benzole 108 und 109 im Verhältnis 2/1.

44) Photolyse von 88 (Aromatisierung)

410 mg 88 wurden analog zu 41) bestrahlt. Es entstanden die Benzole 111 und 129 im Verhältnis 9/1. Sie konnten durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril getrennt werden.

45) 1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetraphenylbenzol 128

Als Vergleichssubstanz wurde 128 auf unabhängigem Wege hergestellt. 520 mg (2 mmol) 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon wurden mit 356 mg (2 mmol) Tolan bei 250°C zusammengeschmolzen. Die rote Farbe des Ketons verschwand und es entwickelte sich Kohlenmonoxid. Nach 10 min war die Reaktion beendet. Die feste Kristallmasse wurde mit Methylenchlorid digeriert.

Ausbeute: 800 mg (97 %), fbl. Kristalle, Schmp. 357 - 358°C

$C_{32}H_{26}$	Ber. C 93.62	H 6.38
410.57	Gef. C 93.58	H 6.22

46) 1,1',2,2',3,3'-Hexaphenyl-bicyclopropenylsulfon 141a

1.04 g 16 wurden in 30 ml Acetonitril gelöst und 1 g Natriumdithionit zugegeben. Nach zwei Stunden wurde mit 100 ml Wasser versetzt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 735 mg (82 %), fbl. Kristalle, Schmp. 204°C (Zers.)

$C_{42}H_{30}O_2S$	Ber. C 84.25	H 5.05	S 5.35
598.77	Gef. C 84.12	H 5.13	S 5.07

47) 2,2',3,3'-Tetraphenyl-bicyclopropenylsulfon 141b

Vorschrift: Analog 46)

Ansatz: 870 mg 17 (3 mmol)

Ausbeute: 435 mg (65 %), fbl. Kristalle, Schmp. 190°C
(Zers.)

$C_{30}H_{22}O_2S$	Ber. C 80.69	H 4.97	S 7.18
446.58	Gef. C 80.53	H 4.73	S 7.34

48) Photolyse von 140

212 mg (0,5 mmol) 140 wurden in 200 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur 5 h bestrahlt (320 nm, direkt). Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand untersucht. Er bestand ausschließlich aus dem Benzol 13.

49) Photolyse von 141b

Vorschrift analog 48). Es entstand zu 70 % das Benzol 13 neben 30 % nicht identifizierbaren Polymeren.

50) Photolyse von 141a

Vorschrift analog 48). Es entstand ausschließlich Hexaphenylbenzol.

51) S-Methyl-2-phenyl-2,5-dihydrothiophenium-hexachloro-
antimonat 145a

1.3 g (10 mmol) 146a wurden in 40 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und im Verlauf von 10 min. eine Lösung von 4.76 g (10 mmol) 144 in 40 ml Methylenchlorid zuge-
tropft. Dann wurde mit 50 ml Ether ausgefällt, abgefrit-
tet und mit Ether nachgewaschen.

Ausbeute: 1.6 g (31 %), fbl. Kristalle, Schmp. 114°C
(Zers.)

$C_{11}H_{13}SCl_6Sb$	Ber. C 25.82	H 2.56	S 6.26
511.75	Gef. C 26.26	H 2.69	S 6.20

52) S-Methyl-2,5-diphenyl-2,5-dihydrothiophenium-hexachloro-
antimonat 145b

Vorschrift: Analog 51)

Ansatz: 2.06 g (10 mmol) 146b
4.76 g (10 mmol) 144

Ausbeute: 3.1 g (53 %), fbl. Kristalle, Schmp. 106 -
108°C

$C_{17}H_{17}SCl_6Sb$	Ber. C 34.73	H 2.92	S 5.45
587.86	Gef. C 35.15	H 3.03	S 5.53

53) S-Methyl-3,4-dimethyl-2,5-diphenyl-2,5-dihydrothiophenium-
hexachloroantimonat 145c

Vorschrift: Analog 51)

Ansatz: 2.34 g (10 mmol) 146c

4.76 g (10 mmol) 144

Ausbeute: 5.5 g (90 %), fbl. Kristalle, Schmp. 142 -
143°C

$C_{19}H_{21}SCl_6Sb$	Ber. C 37.05	H 3.44	S 5.21
-----------------------	--------------	--------	--------

6.15.91	Gef. C 36.80	H 3.52	S 5.06
---------	--------------	--------	--------

54) S-Methyl-3,4-dimethyl-2,5-diphenyl-2,5-dihydrothiophenium-
thiophenium-tetrachlorobismutat 148

Vorschrift: Analog 51); das Produkt fällt jedoch sofort
ohne die Zugabe von Ether aus.

Ansatz: 2.34 g (10 mmol) 146c

4.72 g Methyl-bis-(methylthio)-sulfonium-
tetrachlorobismutat.

Ausbeute: 5.8 g (92 %), fbl. Pulver, Schmp. 210 -
212°C

$C_{19}H_{21}SBiCl_4$	Ber. C 36.10	H 3.35
-----------------------	--------------	--------

632.23	Gef. C 36.09	H 3.58
--------	--------------	--------

55) Demethylierung von 145a,b und c

1 mmol des Salzes wurde in 10 ml trockenem Aceton gelöst und mit einer Lösung von 112 mg (1 mmol) von 31 in 10 ml Aceton versetzt. Sofort bildete sich ein farbloser Niederschlag der alkylierten Base. Es wurde mit Ether/Salzsäure aufgearbeitet, der Ether abgezogen und der Rückstand an einer Kieselgelsäule chromatographiert.

Ausbeute: 145a ergab 120 mg (75 %) 150a
 145b ergab 190 mg (80 %) 150b
 145c ergab 220 mg (83 %) 150c

56) Demethylierung von 148

Vorschrift analog 55). Es entstand hier das Dihydrothiophen 149.

D

Zusammenfassung

1. Cyclopropenylium-Salze reagieren mit Isonitrilen und Wasser zu Cyclopropencarbonsäureamiden.
2. 3-Chloro-1,2-diphenylcyclopropen ergibt mit Grignard-Reagentien 3-Alkyl-cyclopropene, die mit Trityl-Salzen zu den Cyclopropenylium-Ionen 28 dehydriert werden können.
3. Die so hergestellten Diphenylalkyl-cyclopropenylium-Ionen können mit Diazabicyclooctan zu den instabilen Methylencyclopropenen 30 deprotoniert werden.
4. Das Trichlorocyclopropenylium-trifluormethansulfonat wird durch nicht aktivierte oder leicht desaktivierte Aromaten in einer Friedel-Crafts-Reaktion dreifach substituiert.
5. 2,3-Diphenyl-1-methoxycarbonyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat ist ein stabiles Carboxy-carbeniumion.
6. Durch Umsetzung von aciden Verbindungen mit 1,8-bis-(dimethylamino)-naphthalin und dem Kation des Tetraphenylbicyclopropenyls 18 lassen sich eine Reihe von neuen Derivaten dieser Verbindung herstellen.
7. Bei tiefen Temperaturen läßt sich das Kation des Methyltetraphenylbicyclopropenyls 84 erzeugen.
8. Es wurde eine Übersicht über das Verhalten von Cyclopropenylium-Ionen unter den Bedingungen der reduktiven Kupplung gegeben.

9. Das Bicyclopropenyl-System kann eine photochemische Cope-Umlagerung eingehen.
10. Diese Cope-Umlagerung verläuft thermisch in umgekehrter Richtung.
11. Die photochemische Aromatisierung des 1-Methyl-tetra-phenylbicyclopropenyls 79 verläuft nicht über die von R. Breslow vorgeschlagene Prismanzwischenstufe.
12. Es wurden einige durch Heteroatome verknüpfte Cyclopropene hergestellt und ihr Verhalten bei der Photolyse untersucht.
13. Durch Diels-Alder-Reaktion des Methylthienyl-Kations mit elektronenreichen Butadienen entstehen Dihydrothiophenium-Salze.
14. Je nach Art des Anions entstehen aus den so erzeugten Salzen bei der Demethylierung mit Base Dihydrothiophene oder Thiophene.

E

Literaturverzeichnis

- 1 E. E. van Tamelen
Angew. Chem. 77, 759 (1965)
- 2 H. G. Viehe,
Angew. Chem. 77, 768 (1965)
- 3 N. C. Baird und M. J. S. Dewar
J. Am. Chem. Soc. 91, 352 (1969)
- 4 E. E. van Tamelen, S. P. Pappas und K. L. Kirk
J. Am. Chem. Soc. 93, 6092 (1971)
- 5 L. T. Scott und M. Jones, Jr.
Chem. Rev. 1972, 181
- 6 E. E. van Tamelen
Accounts Chem. Res., 5, 186 (1972)
- 7 M. D. Newton, J. M. Schulman und M. M. Manus
J. Am. Chem. Soc. 96, 17 (1974)
- 8 R. Breslow und P. Gal
J. Am. Chem. Soc. 81, 4747 (1959)
- 9 E. E. van Tamelen und S. P. Pappas
J. Am. Chem. Soc. 84, 3789 (1962)
- 10 K. E. Wilzbach und L. Kaplan
J. Am. Chem. Soc. 87, 4004 (1965)
- 11 H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders
und P. Valange
Angew. Chem. 76, 922 (1964)
- 12 A. T. Balaban
Rev. Roum. Chim. 11, 1097 (1966)

- 13 E. E. van Tamelen, und S. P. Pappas
J. Am. Chem. Soc. 85, 3297 (1963)
- 14 K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher, und L. Kaplan
J. Am. Chem. Soc. 89, 1031 (1967)
- 15 T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton
J. Am. Chem. Soc. 93, 3782 (1971)
- 16 T. J. Katz und N. Acton
J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973)
- 17 G. H. Wahl, Jr. und K. Weiss
J. Org. Chem. 35, 3902 (1970)
- 18 R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang und L. J. Altman
J. Am. Chem. Soc. 87, 5139 (1965)
- 19 R. B. Woodward und R. Hoffmann
"Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie,
Weinheim, 1970
- 20 R. Weiß und S. Andrae
Angew. Chem. 85, 145 (1973)
- 21 R. Weiß und C. Schlierf
Angew. Chem. 83, 887 (1971)
- 22 R. Weiß und S. Andrae
Angew. Chem. 85, 147 (1973)
- 23 W. H. de Wolf, W. Stol, I. J. Landheer und
F. Bickelhaupt
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 405 (1971)

- 24 W. H. de Wolf, J. W. van Straaten und F. Bickelhaupt
Tetrahedron Lett. 1972, 3509
- 25 I. J. Landheer, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt
Tetrahedron Lett 1974, 2813
- 26 W. H. de Wolf, I. J. Landheer und F. Bickelhaupt
Tetrahedron Lett. 1975, 179
- 27 I. Ugi,
Angew. Chem. 74, 9 (1962)
- 28 K. Sjöberg
Svensk kem. Tidskr. 75 493 (1963)
- 29 I. Ugi und E. Böttner
Liebigs Ann. Chem. 670, 74 (1963)
- 30 I. Ugi, W. Betz und K. Offermann
Chem. Ber. 97, 3008n(1964)
- 31 J. Ciabattoni und E. C. Nathan
J. Am. Chem. Soc. 91, 4766 (1969)
- 32 D. Martens
Dissertation, Universität München, 1974
- 33 H. P. Kempcke
Dissertation, Universität München, 1977
- 34 R. C. Kerber und C. M. Hsu
J. Am. Chem. Soc. 95, 3239 (1973)
- 35 T. Eicher und J. L. Weber
in "Topics in Current Chemistry" 57, 1 (1975)

- 36 P. J. Stang
J. Am. Chem. Soc. 86, 3834 (1975)
- 37 H.-U. Wagner
unveröffentlichte Ergebnisse
- 38 R. West
Acc. Chem. Res. 3, 130 (1970)
- 39 S. W. Tobey und R. West
Tetrahedron Lett. 1963, 1179
- 40 J. Sepiol und R. L. Soulden
J. Org. Chem. 40, 3791 (1975)
- 41 S. W. Tobey und R. West
J. Am. Chem. Soc. 86, 1459 (1964)
- 42 S. W. Tobey und R. West
J. Am. Chem. Soc. 88, 2478 (1966)
- 43 R. West, A. Sâdo und S. W. Tobey
J. Am. Chem. Soc. 88, 2488 (1966)
- 44 R. West, D. C. Zecher und S. W. Tobey
J. Am. Chem. Soc. 92, 168 (1970)
- 45 R. West, D. C. Zecher und W. Goyert
J. Am. Chem. Soc. 92, 149 (1970)
- 46 R. West und D. C. Zecher
J. Am. Chem. Soc. 92, 155 (1970)
- 47 M. Charpentier-Morize
Bull. Soc. Chim. France 1974, 343

- 48 M. Charpentier-Morize, J. M. Lefour und N. T. Anh
Tetrahedron Lett. 1974, 1729
- 49 H.-D. Scharf und H. Seidler
Chem. Ber. 104, 2995 (1971)
- 50 M. I. Komendantov, I. N. Domnin, R. M. Kenbaeva und
T. N. Grigorova
Russ. Acad. Science, J. Org. Chem. 1973, 1420
- 51 I. N. Domnin
Privatmitteilung
- 52 R. Breslow, R. Winter und M. Battiste
J. Org. Chem. 24, 415 (1959)
- 53 G. P. Nilles und R. D. Schuetz
Tetrahedron Lett. 1969, 4313
- 54 R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo
J. Am. Chem. Soc. 97, 1294 (1975)
- 55 J. H. Davis, K. J. Shea und R. G. Bergman
J. Am. Chem. Soc. 99, 1499 (1977) und dort zit. Lit.
- 56 S. Andrae
Dissertation, Universität München, 1975
- 57 J. W. van Straten, I. J. Landheer, W. H. de Wolf und
F. Bickelhaupt
Tetrahedron Lett. 1975, 4449
- 58 W. H. de Wolf
Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 1973

- 59 I. J. Landheer
Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 1976
- 60 K. Okamoto, K. Komatsu und A. Hitomi
Bull. Chem. Soc. Japan 46, 3881 (1973)
- 61 M. W. Grayston und D. M. Lemal
J. Am. Chem. Soc. 98, 1278 (1976)
- 62 siehe Lit. ⁵⁶, S. 83 ff.
- 63 G. Cirelli, F. Graf und H. H. Günthard
Chem. Phys. Lett. 28, 494 (1974)
- 64 N. C. Baird
J. Org. Chem. 40, 624 (1975)
- 65 T. K. Ha, F. Graf und H. H. Günthard
J. Mol. Struct. 15, 335 (1973)
- 66 A. Berndt
Privatmitteilung an R. Weiß
- 67 O. L. Chapman
Privatmitteilung an R. Weiß
- 68 K. Schreiner und A. Berndt
Angew. Chem. 88, 764 (1976)
- 69 W. Schmidt
Privatmitteilung
- 70 A. T. Balaban
Rev. Roum. Chim. 17, 883 1972
- 71 J. H. Davis, K. H. Shea und R. G. Bergman
Angew. Chem. 88, 254 (1976)

- 72 J. H. Davis, K. J. Shea und R. G. Bergman
J. Am. Chem. Soc. 99, 1499 (1977)
- 73 M. J. Goldstein und M. S. Benzon
J. Am. Chem. Soc. 94, 7147 (1972)
- 74 W. von E. Doering und W. R. Roth
Tetrahedron 18, 67 (1962)
- 75 R. C. Cookson, V. N. Gogte, J. Hudec und N. A. Mirza
Tetrahedron Lett. 1965, 3955
- 76 R. F. C. Brown, R. C. Cookson und J. Hudec
Tetrahedron 24, 3955 (1968)
- 77 R. C. Cookson
Quarterly Reviews, 22, 423 (1968)
- 78 R. C. Cookson
Chemistry in Britain 5, 6 (1969)
- 79 H. Monti und M. Bertrand
Tetrahedron Lett. 1969, 1235
- 80 N. T. Anh
Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung
Verlag Chemie, Weinheim, 1972, S. 65 f.
- 81 R. Gompper und W.-R. Ulrich
Angew. Chem. 88, 298 (1976)
- 82 H. D. Martin
Nachr. Chem. Techn. 22, 412 (1974)

- 83 W. von E. Doering, V. G. Toscano und G. H. Beasley
Tetrahedron 27, 5299 (1971)
- 84 M. J. S. Dewar und L. E. Wade
J. Am. Chem. Soc. 95, 290 (1973)
- 85 N. J. Turro, G. B. Schuster, R. G. Bergman, K. J. Shea
und J. H. Davis
J. Am. Chem. Soc. 97, 4758 (1975)
- 86 M. Lemal und J. P. Lokensgard
J. Am. Chem. Soc. 88, 5934 (1966)
- 87 J. F. M. Oth
Angew. Chem. 80, 633 (1968)
- 88 D. M. Lemal, J. V. Staros und V. Austel
J. Am. Chem. Soc. 91, 3373 (1969)
- 89 R. Weiß
unveröffentlichte Ergebnisse
- 90 R. Sustmann und F. Lübke
J. Am. Chem. Soc. 98, 6037 (1976)
- 91 L. Schrader und W. Hartmann
Tetrahedron Lett. 1973, 3995
- 92 H. Dürr und V. Fuchs
Tetrahedron Lett. 1976, 4049
- 93 G. E. Palmer, J. R. Bolton und D. R. Arnsed
J. Am. Chem. Soc. 96, 3708 (1974)
- 94 J. H. Davis, W. A. Goddard, III und R. G. Bergman
J. Am. Chem. Soc. 98, 4015 (1976)

- 95 D. R. Arnold, W. R. Humphreys, W. J. Leigh und
G. E. Palmer
J. Am. Chem. Soc. 98, 6225, 1976
- 96 R. Weiß und H. Kölbl
J. Am. Chem. Soc. 97, 3222 (1975)
- 97 R. Weiß und H. Kölbl
J. Am. Chem. Soc. 97, 3224 (1975)
- 98 B. M. Trost, R. C. Atkins und L. Hoffman
J. Am. Chem. Soc. 95, 1285 (1973)
- 99 R. Breslow, J. Lockhart und H. W. Chang
J. Am. Chem. Soc. 83, 3168 (1961)
- 100 D. G. Garnum und M. Burr
J. Am. Chem. Soc. 82, 2651 (1960)
- 101 M. L. Deem
J. Heterocycl. Chem. 5, 285 (1968)
- 102 R. Weiß, C. Schlierf und H. Kölbl
Tetrahedron Lett. 1973, 4827
- 103 G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena und F. Rivetti
J. Chem. Soc. Perkin II 1976, 900
- 104 R. Weiß und C. Schlierf
Synthesis 1976, 323
- 105 G. Capozzi, O. de Lucchi und G. Modena
Tetrahedron Lett. 1975, 2603
- 106 G. Capozzi, G. de Lucchi, V. Lucchini und G. Modena
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1975, 248

- 107 B. M. Trost und S. D. Ziman
J. Am. Chem. Soc. 93, 3825 (1971)
- 108 G. K. Helmkamp, D. C. Owsley und B. R. Harri
J. Org. Chem. 34, 2763 (1969)
- 109 F. Lautenschlaeger
J. Org. Chem. 31, 1669 (1966)
- 110 K. E. Schulte, A. Kreutzberger und G. Bohn
Chem. Ber. 97, 3263 (1964)
- 111 Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu und H. Yamazaki
Tetrahedron Lett. 1974, 4549
- 112 W. Bunge
in Houben-Weyl-Müller "Methoden der Org. Chemie"
Bd. I/2 G. Thieme Stuttgart 1959
- 113 A. Weissberger und E. S. Proskauer
Organic Solvents, Bd. VII von Technique of Organic
Chemistry, Interscience Publ., New York 1955
- 114 W. Diltthey und G. Hurtig
Chem. Ber. 67, 2005 (1935)
- 115 K. Dimroth und G. Neubauer
Chem. Ber. 92, 204 (1959)
- 116 D. M. Stehouwer und D. T. Longone
Tetrahedron Lett. 1969, 5311
- 117 V. S. Abramov und A. P. Pakhomova
J. Gen. Chem. USSR, 24, 1198 (1954)
- 118 G. Maier
unveröffentlichte Ergebnisse

Lebenslauf

Geburtsdatum	16.9.1949
Geburtsort	Passau
Eltern	Hanns Kölbl, Kaufmann Helene Kölbl, geb. Adlkirchner
Schulbesuch	1955/56 Hauptschule Passau 1956/59 Hauptschule Rosenheim 1959/68 Finsterwalder-Gymnasium Rosenheim
Schulabschluß	Reifeprüfung 23.7.1968
Studium	Wintersemester 1968/69 bis Sommersemester 1973 Universität München Diplomchemiker-Vorprüfung 24.4.1970 Diplomchemiker-Hauptprüfung 15.6.1972 Seit November 1972 Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. R. Weiß
Berufliche Tätigkeit	1.11.1973 - 31.1.1975 wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG). Seit 1.2.1975 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Organische Chemie der Universität München



